

Electrooptical liquid crystal systemPatent Number: ☐ US5871665

Publication date: 1999-02-16


Inventor(s): TILLIN MARTIN DAVID (GB); NOLAN PATRICK (GB); COATES DAVID (GB);
GOULDING MARK JOHN (GB); GREENFIELD SIMON (GB); PARRI OWAIN LLYR (GB)

Applicant(s): MERCK PATENT GMBH (DE)

Requested
Patent: JP6507987TApplication
Number: US19930081280 19930625Priority Number
(s): EP19920107137 19920427; WO1993EP00989 19930423IPC
Classification: C09K19/52; C09K19/34; G02F1/133EC
Classification: C09K19/12, C09K19/14, C09K19/20A, C09K19/32D, C09K19/34B1, C09K19/34B2C5,
C09K19/54A3, C09K19/38Equivalents: DE69325555D, ☐ WO9322397

Abstract

PCT No. PCT/EP93/00989 Sec. 371 Date Jun. 25, 1993 Sec. 102(e) Date Jun. 25, 1993 PCT Filed Apr. 23, 1993 PCT Pub. No. WO93/22397 PCT Pub. Date Nov. 11, 1993 An electrooptical system is disclosed in which a PDLC film is positioned between 2 electrode layers. The PDLC film contains a liquid crystal mixture forming microdroplets in an optically isotropic, transparent polymer matrix. The liquid crystal mixture

comprises one or more compounds of formula I  I wherein R, A1, A2, Z1, Z2, X1, X2, Q, Y and n as herein defined, and one or more reactive liquid crystalline compounds. The PDLC film exhibits improved switching times, especially at low temperatures.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平6-507987

第6部門第2区分

(43) 公表日 平成6年(1994)9月8日

(51) Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

F I

G 0 2 F 1/1333

9017-2K

C 0 9 K 19/12

9279-4H

19/14

9279-4H

19/20

9279-4H

19/32

9279-4H

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求(全 33 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平5-518891

(86) (22) 出願日

平成5年(1993)4月23日

(85) 翻訳文提出日

平成5年(1993)12月27日

(86) 国際出願番号

P C T / E P 9 3 / 0 0 9 8 9

(87) 国際公開番号

W O 9 3 / 2 2 3 9 7

(87) 国際公開日

平成5年(1993)11月11日

(31) 優先権主張番号

9 2 1 0 7 1 3 7 . 9

(32) 優先日

1992年4月27日

(33) 優先権主張国

欧州特許機構 (E P)

(81) 指定国

E P (A T, B E, C H, D E,

D K, E S, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M

C, N L, P T, S E), J P, U S

(71) 出願人

メルク パテント ゲゼルシャフト ミッ
ト ベシュレンクテル ハフトUNG
ドイツ連邦共和国 デー-64293 ダルム
シュタット フランクフルター シュトラ
ーセ 250

(72) 発明者

コウツ, デヴィッド
イギリス国 ビーエイチ12 3 エスタブリ
ュ ドーセット ウィムボーン マーリー
ソブウィス クレセント 87

(74) 代理人

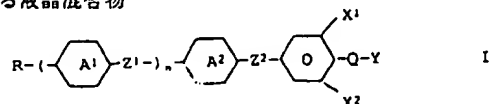
弁理士 若林 忠

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気光学液晶システム

(57) 【要約】

本発明は電気光学液晶システムに関し、このシステムは光学的に等方性の、透明なポリマーマトリックスの中でマイクロ液滴を形成している液晶混合物から成る P D L C を 2 層の電極層の間に含有しており、このシステムでは液晶混合物の屈折率の一方がポリマーマトリックスの屈折率にマッチしており、入射光の分極とは実質的に独立した電氣的にスイッチできる透明性を有しており、1 種又はそれ以上のモノマー、オリゴマーおよび/またはプレポリマーおよび光開始剤から成り、しかも光ラジカルによって硬化している P D L C フィルムの前駆体および 1 種またはそれ以上の式 I の化合物から成る液晶混合物



この式においては Z¹ および Z² はおたがいに独立しており、単結合、-CH₂CH₂-, -COO-, -OCO-, あるいは -C≡C- であり、A¹ および A² はおたがいに独立であり、トランス-1, 4-シクロヘキシ

レン、1, 4-フェニレン、2-フルオロ-1, 4-フェニレン、3-フルオロ-1, 4-フェニレン、2, 3-ジフルオロ-1, 4-フェニレンあるいは 3, 5-ジフルオロ-1, 4-フェニレンおよびこれらの A¹ および A² のうちのいずれかはピリジン-2, 5-ジイル、ピリジン-2, 5-ジイルあるいはトランス-1, 3-ジオキサソ-2, 5-ジイルであり、X¹ 及び X² はおたがいに独立であり、水素あるいは弗素であり、Q は CF₂, OCF₂, C₂F₄, OC₂F₄ あるいは単結合であり、Y は水素、弗素、塩素あるいは CN であり、n は 0, 1, あるいは 2 であり、R は 1 3 個の炭素原子までのアルキル基であり、そのなかでは 1 個または 2 個の隣り合っていない CH₂ グループが -O- および/または -CH=CH- で置換されていることもあり、その特徴とするところは液晶混合物が更に 1 種またはそれ以上の反応性の液晶性の化合物を改善されたスイッチングタイム特に、低温での改善されたスイッチングタイムを得るために含有していることである。

請求の範囲

請求項1 電気光学液晶システム、

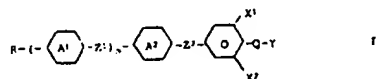
・このシステムは光学的に等方性の、透明なポリマーマトリックスの中でマイクロ液滴を形成している液晶混合物から成るPDLCフィルムを2層の電極層の間に含有しており、

・このシステムでは液晶混合物の屈折率の1がポリマーマトリックスの屈折率にマッチしており、

・入射光の偏光とは実質的に独立した電氣的にスイッチできる透明性を有しており、

・1種又はそれ以上のモノマー、オリゴマーおよび／またはプレポリマーおよび光開始剤から成り、しかも光ラジカルによって硬化しているPDLCフィルムの前駆体および

・1種またはそれ以上の式Iの化合物から成る液晶混合物



Rは13個までの炭素原子のアルキル基であり、そのなかでは1個または2個の隣り合っていないCH₂。グループが-O-および／または-CH=CH-で置換されていることもあり、

その特徴とするところは液晶混合物が更に1種またはそれ以上の反応性の液晶性の化合物を改善されたスイッチングタイム特に、低温での改善されたスイッチングタイムを得るために含有していることである、

請求項2 請求項2による少なくとも1種の反応性のある液晶性の化合物を含有している請求項1による電気光学システム、

請求項3 反応性のある液晶性の化合物あるいは化合物などの量比が液晶性の混合物の量に対して0.01-5重量%になっている請求項1あるいは2による電気光学システム、

請求項4 液晶混合物が請求項1によるSF6化合物に基いている請求項1-3によるアクティブにアドレスされている電気光学システム、

ただしこの式においては

Z¹ および Z² はおたがいに独立しており、単結合、-CH₂、CH₂、-、-COO-、-OCO-、あるいは-C≡C-であり、

A^1 および A^2 はおたがいに独立であり、トランス-1,4-シクロヘキシレン、1,4-フェニレン、2-フルオロ-1,4-フェニレン、3-フルオロ-1,4-フェニレン、2,3-ジフルオロ-1,4-フェニレンあるいは3,5-ジフルオロ-1,4-フェニレンおよびこれらの A^1 および A^2 のうちのいずれかはピリミジン-2,5-ワイル、ビリジン-2,5-ワイルあるいはトランス-1,3-ジオキサン-2,5-ワイルであり、

X¹ 及び X² はおたがいに独立であり、水素あるいは弗素であり、

QはCF₂、OCF₂、C₂F₄、OC₂F₄、あるいは単結合であり、

Yは水素、弗素、塩素あるいはCNであり、

nは0、1、あるいは2であり、

請求項5 液晶混合物が少なくとも8種の化合物を含有しておりおよび／または3種および4種化合物の2種化合物に対する比が0.18より少なくないことと云う条件付きで液晶混合物がカーボニトリルに基いている請求項1-3による電気光学システム、

請求項6 以下のa)、b)およびc)から成るPDLCフィルムの形成体

a) PDLCフィルムの光ラジカル的に硬化可能な形成体

b) 1種またはそれ以上の式Iの化合物から成る液晶性の混合物および

c) 1種またはそれ以上の反応性のある液晶性の化合物、

請求項7 場合によっては透明な溶液を作製するために加熱した請求項5の形成体を電極層付きの2基体間にキャピラリー充填し、形成体を硬化するために妥当な波長の光でその後に照射することあるいは形成体の場合によってはその後に硬化する電極層付きの基体上にコーティングすること、および電極付きの他の基体が硬化したフィルムに付着していること、あるいは硬化したフィルムを基体から除去し、しかも電極付きの他の基体間に配置することを特徴とする本発明による

電気光学システムを製造する方法。

請求項8 式 I I I の反応性のある液晶性化合物。



この式においては

R' は CH_3 , $=\text{CH}-\text{COO}-$, $\text{HWC}-\text{C}-$, $\text{HWN}-$, CH_3 , $=\text{CH}-$ あるいは $\text{HS}-\text{CH}_2-$ (CH_3) $-$, $-\text{COO}-$ であって、 W は H 、塩素、炭素原子 1-5 個のアルキルであり、 m は 1-7 であり、

P は 1-2 個迄の炭素を持つアルキレンであり、しかも 1 個あるいはそれ以上の非隣接の CH_2 基が $-\text{O}-$ で置換されている可能性もあり、

X は $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$ あるいは単結合であり、

R'' は置換していないあるいはハロゲンで一置換あるいは多置換している炭素数 1-5 個までのアルキル基であり、この基の中の 1 個またはそれ以上の CH_2 グループが $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$ あるいは $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ で置換していることも可能であり、

明 細 書

電気光学液晶システム

本発明は電気光学液晶システムに関し、

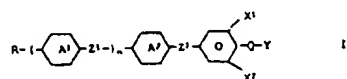
・このシステムは光学的に等方性の、透明なポリマーマトリックスの中でマイクロ液滴を形成している液晶混合物から成る P D L C フィルムを 2 層の電極層の間に含有しており、

・このシステムでは液晶混合物の屈折率の一方がポリマーマトリックスの屈折率にマッチしており、

・入射光の偏光とは実質的に独立した電氣的にスイッチできる透明性を有しており、

・1 種又はそれ以上のモノマー、オリグマーおよび/またはプレポリマーおよび光開始剤から成り、しかも光ラジカルによって硬化している P D L C フィルムの前駆体および

・1 種またはそれ以上の式 I の化合物から成る液晶混合物

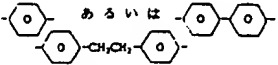
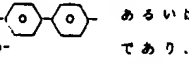


ただしこの式においては

Z^1 および Z^2 はおたがいに独立しており、単結合、

各々の場合おたがいに独立であり、ただし酸素原子がおたがいに重複結合してなく、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、あるいは R' が $R'-Q-X$ に示した意味を有する様な方法で置換されていることも可能であり、

A' は置換されていないあるいは 1 ないし 4 個のハロゲンで置換されている 1, 4-フェニレンあるいはナフタレン-2, 6-ジイル基であり、

A'' は (a)  あるいは (b)  であり、

(a) および (b) の中の 1, 4-フェニレン基は CN あるいはハロゲンで置換されている可能性もあり、しかも (a) および (b) 中の 1, 4-フェニレングループの 1 が 1 あるいは 2 個の CH グループが N で置換されているような 1, 4-フェニレンで置換されていることも可能であって、

Z は $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、あるいは単結合である。

$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$ 、あるいは $-\text{C}=\text{C}-$ であり、

A^1 および A^2 はおたがいに独立であり、トランス-1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-フェニレン、2-フルオロ-1, 4-フェニレン、3-フルオロ-1, 4-フェニレン、2, 3-ジフルオロ-1, 4-フェニレンあるいは 3, 5-ジフルオロ-1, 4-フェニレンおよびこれらの A^1 および A^2 のうちのいずれかはピリミジン-2, 5-ジイル、ピリジン-2, 5-ジイルあるいはトランス-1, 3-ジオキサラン-2, 5-ジイルであり、

X^1 及び X^2 はおたがいに独立であり、水素あるいは炭素であり、

Q は CF_3 、 OCF_3 、 C_6F_5 、 OC_6F_5 、あるいは単結合であり、

Y は水素、炭素、塩素あるいは CN であり、

n は 0、1、あるいは 2 であり、

R は 1-3 個までの炭素原子までのアルキル基であり、

そのなかでは1個または2個の隣り合っていないCH₂グループが-O-および/または-CH=CH-で置換されていることもある。

例えばUS 4,688,900、分子性結晶液晶非線形光学 (Mol. Cryst. Liq. Cryst. Nonlin. Optics), 157, 1988, 427-441, WO89/06264およびEP 0,272,585にPDL C (ポリマー分散液晶) フィルムの製造が記載されている。いわゆるPIPS (重合誘導相分離) 技術では液晶混合物は先ず均一にマトリックス形成素材のモノマーとおよび/またはオリゴマーと混合される。相分離はその後に重合によって誘導される。分類はさらにTIPS (温度誘導相分離) とSIPS (溶媒誘導相分離) 間で行われなければならない (Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlin. Opt. 157 (1988) 427)、両者ともPDL Cフィルム製造のための方法である。

その製造方法は良好な電気光学特性を持つシステムを得るために極めて注意深く制御しなければならない。F. G. ヤマギシ (Yamagishi) 等はSPIE 1080巻、液晶化学、物理および応用 (Liquid Crystal Chemistry, Physics and Applications)、

るような方法で選択されている。電極に全く電圧が印加されていないならば、微小液滴中の液晶分子がゆがんだ配列をとり、さらに入射光がポリマー相と液晶相の間の相境界において散乱される。

電圧を掛けると液晶分子は電場に平行に、透過光のEベクトルに垂直な方向に配列する。垂直の入射光 (視角 $\theta=0^\circ$) は光学等方媒体を観察し、しかも透明に現われる。

偏光子はPDL Cシステムを操作するために要求されなく、その結果としてこれらのシステムは高い透過を持っている。アクティブマトリックスアドレス付けのPDL Cシステムはこれらの好ましい透過特性に基づいて、特に投影用途に提案されているが、さらに加えて高画質内容を有するディスプレイおよびその他の応用にも提案されている。

PDL Cシステムを製造するために使用している液晶混合物は広範囲の要求に合致しなければならない。液晶混合物の屈折率の n_1 がポリマーマトリックスの屈折率にマッチするように液晶混合物の屈折率の n_2 が選択されている。ここに使用している用語「屈折率のマッチング」は n_0 (液晶混合物の他の屈折率でも同様に)

1989 24頁で「スイステーズ」形態および「ポリマーボール」形態の間を区別している。後者では、ポリマーマトリックスは小さなポリマー粒子、あるいはお互いに結合しているあるいは没入している「ボール」から成り立っており、一方スイステーズシステムでは、ポリマーマトリックスは連続的であり、よく定義された、液晶を含有する多かれ少なかれ球形の欠陥を示している。スイステーズ形態が可逆的な電気光学特性を示すので、好ましいが、一方ポリマーボールシステムは最初のランと第2のランを比較した場合には、一般的には電気光学特性曲線の急激な破綻に導くような明白なヒステリシスを示す。

ヤマギシ等によると (上記引用文中)、スイステーズ形態は重合反応がステップメカニズムで進行する場合には促進され、WO 89/06264においては、ステップメカニズムはポリマーマトリックスの前駆体が多官能性のアクリルレートおよび多官能性のメルカプタンから成り立っている場合には好ましいことが指摘されている。

PDL Cフィルムでは、液晶混合物の屈折率の一つ、通常常光線屈折率と呼ばれている n_0 、はこれが多かれ少なかれポリマーマトリックスの屈折率 n_1 に一致す

$\sim n_0$ 、の場合のみならず、 n_0 (液晶混合物の他の屈折率でも同様に) $< n_0$ 、の場合をカバーしており、これは時にはオフ・軸かすみを減少させるように、さらに例えば、EP 0,409,442に記載されているように視角を拡大するように選択されている。

液晶混合物は好ましくは正の誘電異方性を持っているが、誘電力には負の液晶混合物 (例えば、WO 91/01511参照) の使用、あるいは2周波数液晶混合物の使用 (例えば、N. A. バーズ (Vaz) 等、応用物理雑誌 (J. Appl. Phys.) 65, 1989, 5043) も議論されている。

更に、液晶混合物は高い透明点、広範囲のネマチック範囲を持っており、低温までスメクチック相を持ってはならず、高い安定性、特殊な用途に関して最適化しうる光学異方性 Δn および流動粘性 η および高い電気異方性に優れていなければならない。

一連のマトリックス素材および重合工程が今迄にPDL Cシステムを製造するために提案されている。PIPS, SIPSおよびTIPS技術はもっと詳細にMol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlin. Optics 157, 1988 427に記載されている。Mol.

Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlin. Optics 157
1988 427に記載されているPDL Cシステム
はエポキシフィルムに基いており、一方 EP 0,
272, 586ではアクリレートシステムが示されて
いる。WO 89/06264のPDL Cシステムは多
官能性のアクリレートおよび多官能性のチオールに基
いており、Y. ヒライ (Hirai) などはSPIE
1257巻、液晶ディスプレイおよび応用 (Liquid
Crystals Displays and Applications) 1990、そ
の2頁にはPDL Cシステムを記載し、しかもそのP
DL Cシステムのポリマーマトリックスの前駆体がモノ
マーおよびオリゴマーに基いている。さらに適切な
マトリックス素材は例えば、US 3,935,33
7、WO 91/13126およびその他の文献に記載
されている。

PDL Cフィルムを含有している電気光学システムは
パッシブにも、アクティブにもアドレスすることが出来
る。例えば画像点に組み込まれているTFETトランジ
スターのような非線形アドレッシング素子を持つアク
ティブマトリックスを使用したアクティブ駆動方式は特に
高度情報内容を有するディスプレイには有用である。

PDL Cシステムがアクティブマトリックスによってア

ックスを形成するために使用されたポリマーのモノマ
ー、オリゴマーおよび/またはプレポリマーとは不十
分な混和性を有することであり、特にマイクロ液滴マト
リックスシステム内でPIPS技術の使用を限定して
いることである。

その他の不利な点は特に液晶混合物あるいは液晶混合
物の個々の成分が多くの場合に硬化済みのマトリッ
クスを形成するポリマー中に過剰に高いおよび/または
かなりの温度依存性のある溶解度で溶出していること
である。例えば、1種あるいは数種の成分の溶解度あ
るいは溶解度の温度依存性が残余の成分のこれらの特
性と全く異なっているならば、混合物の物理特性およ
び特に屈折率 n 、および n_o の物理特性が大幅に影響
を受けることが起り、このことが n_o あるいは n_e ある
いは液晶混合物の他の屈折率を n_o に対して調整す
ることを複雑し、その結果システムの光学特性の破壊
を引き起こすことになる。EP 0,357,234
に記載されている「ブリーディング」は硬化済みポリ
マー中の液晶混合物の高い溶解度によって歓迎されて
おり、この特性によると液晶微小液滴の少なくとも一
部はマトリックスフィルムが機械的なストレスを受け
たならば、フィルム表面にあるいはマトリックスの中
に液晶の拡散をともなって溶解する傾向を持っている
ことである。

ドレスされたときには、更に遙か遠くにまで見通した
考え方が現在ここにリストされた要求条件に追加され、
この要求条件は硬化済みのポリマーによって達成され
なければならず、液晶混合物はマイクロ液滴の中に埋め
られている。このことは各画像点が特別なアクティブ非線形
素子に關しては容量性の負荷を代表しているという事
実に關係しており、この特殊なアクティブ非線形素子は
アドレッシングサイクルのリズムで充電されている。
このサイクルでは、アドレスされた画像点に印加され
ている電圧は画像点が再び次のアドレッシングサイク
ルにおいて充電されるまで、少しだけ下降することは
極めて重要である。画像点に印加された電圧の降下
の定量的な測定はいわゆる保持率(HR)であり、この
保持率はアドレスされていない状態中の画像点を越えた
電圧降下と印加された電圧との比として定義されてい
る。HRを求める方法は、例えばB. リーガー (Rieger)
等の液晶のフライブルク (Freiburg) 作業部会
(Freiburger Arbeitstagung Flüssigkristalle) の
会議報告 (液晶に関するフライブルクシンポジウム)
フライブルク、1989年に記載されている。低いあ
るいは比較的低いHRを有する電気光学システムは不
十分なコントラストを示す。

その他の真剣な問題は液晶混合物が往々にしてマトリ

請求項1の前文による電気光学システムの極めて重要
な電気光学パラメーターはスイッチング電圧とスイッ
チングタイムである。開電圧 V_{on} は通常は10%の透
過を20℃の温度でおよび視角 $\theta=0^\circ$ で観測したそ
の電圧 $V_{on,0,0}$ として定義されており、他方飽和電
圧はマキシマム透過を20℃の温度でおよび視角 0°
で観測したその最低電圧である。スイッチングオンタ
イム t_{on} は通常は飽和電圧を印加したときに、マキ
シマム透過の0%から90%にまで上昇するのに必要
とする時間と報告されており、他方 t_{off} は電圧をス
イッチオフしたときに100%から10%にまで透過
が降下するのに必要とする時間である。

US 4,873,255では一方ではマイクロ液滴
の平均サイズと他方ではシステムのスイッチング電圧
およびスイッチング時間の間に相関関係が存在するこ
とが示されている。一般的には、比較的小さいミク
ロ液滴は比較的高いスイッチング電圧、しかし比較的短
いスイッチング時間の原因になり、その逆も又真であ
る。

平均の液滴サイズに影響を及ぼす実験的な方法は例え
ば、US 4,673,255およびJ. L. ウェス
ト (West) Mol. Cryst. Liq. Cryst.
Inc. Nonlin. Opt. 157, 19

88, 427に記載されている。US 4, 673, 255では、0.1 μ mと8 μ mの間の平均の液置換が示されており、他方、例えばガラス製の単一体に基づくマトリックスは15オングストロームおよび2,000オングストローム間の直徑を有する細孔を持っている。PNシステムのネットワークの網目広さについては、EP 0, 313, 053では0.5および2 μ m間の好ましい範囲が示されている。

スイッチング電圧はしかしながら種々の理由（電力消費、操作の安全性、マイクロエレクトロニクスの通常のモジュールとの適合性）から余りにも高く選択してはならない。

他方、高いスイッチング時間は一般的には容認されなく、このことはディスプレイ利用の場合に明らかになり、しかし多くのその他の利用ではこのことは真実である。低いスイッチングタイムはより低い温度でしばしば要求され、前文によるシステムも屋外の利用にも適しているからである。

使用した液晶混合物およびポリマーシステムに関してPDLシステムを最適化するために、今迄に多くの努力が行われたことは真実である。しかしながら、他

本発明の目的は使用されるポリマーのモノマー、オリゴマーおよび/またはプレポリマーおよび液晶混合物を含有するこのタイプのPDLシステム及びこれらのPDLシステムの前駆体を提供することにある。本発明の他の目的は以下の詳細な記載から当業者には直ちに明らかである。

低スイッチングタイムを特徴とするPDLシステムは1種またはそれ以上の反応性のある液晶性の化合物をその液晶混合物に添加するならば得られることが見出された。

本発明は従って電気光学液晶システムに関し、

・このシステムは光学的に等方性の、透明なポリマーマトリックスの中でマイクロ液滴を形成している液晶混合物から成るPDLフィルムを2層の電極層の間に含有しており、

・このシステムでは液晶混合物の屈折率の一方がポリマーマトリックスの屈折率にマッチしており、

・入射光の偏光とは実質的に独立した電気的にスイッチできる透明性を有しており、

・1種又はそれ以上のモノマー、オリゴマーおよび/またはプレポリマーおよび光開始剤から成り、しかも

方では、低いスイッチングタイム、特に低温において特徴を有し、同時にスイッチング電圧の有利な値に特徴を有するPDLフィルムをいかにして実用化するかという問題が尚残った問題である。現在までにスイッチング電圧およびスイッチングタイムを目的とする利用面で多かれ少なかれおたがいに独立して調整できる方法は未知である。

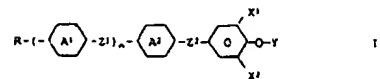
さらにアクティブマトリックスアドレスリングを有するPDLシステムの極く僅かの検討が文献中に発見され、以下の3点を有する電気光学システムを提供するためのいかなる概念も今迄には提案されていない。

- ・高いHRおよびHRの低い温度依存性
- ・スイッチング電圧の有利な値および
- ・低いスイッチングタイム、特に低温における低いスイッチングタイム。

当然のこととして、上述の要求条件を大幅に満足させてしかもスイッチング電圧の有利な値および、特に低温において特に低いスイッチングタイムを示すPDLシステムのための高い要求が存在している。さらに、低いスイッチングタイムに加えて高いHRおよびHRの低い温度依存性を示すアクティブアドレスされたPDLシステムのための高い要求も存在している。

光ラジカルによって硬化しているPDLフィルムの前駆体および

・1種またはそれ以上の式Iの化合物から成る液晶混合物



ただしこの式においては

Z¹およびZ²はおたがいに独立しており、単結合、-CH₂-CH₂-、-C(O)-O-、-O-C(O)-、あるいは-C≡C-であり、

A^1 および A^2 はたがいに独立であり、トランス-1, 4-シクロヘキシレン、1, 4-フェニレン、2-フルオロ-1, 4-フェニレン、3-フルオロ-1, 4-フェニレン、2, 3-ジフルオロ-1, 4-フェニレンあるいは3, 5-ジフルオロ-1, 4-フェニレンおよびこれらの A^1 および A^2 のうちのいずれかはピリミジン-2, 5-ジイル、ピリジン-2, 5-ジイルあるいはトランス-1, 3-ジオキサラン-2, 5-ジイルであり、

X¹及びX²はおたがいに独立であり、水素あるいは芳香であり、

QはCF₃、OCF₃、C₂F₅、OC₂F₅、あるいは単結合であり、

Yは水素、弗素、塩素あるいはCNであり、

nは0、1、あるいは2であり、

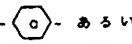
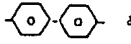
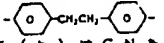
Rは13個までの炭素原子のアルキル基であり、そのなかでは1個または2個の隣り合っていないCH₂グループが-O-および/または-CH=CH-で置換されていることもあり、

その特徴とするところは液晶混合物が更に1種またはそれ以上の反応性のある液晶性の化合物を改善されたスイッチングタイム特に、低温での改善されたスイッチングタイムを得るために含有していることである。本発明による電気光学システムの中で使用することができる反応性のある液晶性の化合物の一部は新規であり、しかもそのような新規な反応性のある化合物も特許請求の範囲で請求されている。

特異的には本発明は式111の反応性のある液晶性の化合物にも関し、

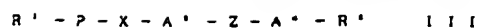
-CN、-F、-Cl、あるいはあるいはR₂がR'
-P-Xに示した意味の一つを有する様な方法で置換されていることも可能であり、

A'は置換されていないあるいは1ないし4個のハロゲン原子で置換されている1、4-フェニレンあるいはナフタレン-2、6-ジイル基であり、

A'は(a) -あるいは -あるいは (b)は であり、
(a)および(b)はCNあるいはハロゲンで置換されている可能性もあり、しかも(a)および(b)中の1、4-フェニレングループの一つが1あるいは2個のCH₂グループがNで置換されているような1、4-フェニレンで置換されていることも可能であって、

Zは-CO-O-、-O-CO-、-CH₂CH₂-あるいは単結合である。

本発明による電気光学システムの構造はこのタイプのシステム用の通常の構造モードに対応している。この用語「通常の構造モード」はこの場合広く解釈され、その中には全ての適正化と変更を含むものとする。



ただしこの式においては

R'はCH₃、-CW-COO-、CH₂=CH-、
O
HW-C-C-、HWN-、HS-CH₂-、-(CH₂
)-COO-であって、WはH、塩素、炭素原子1-5個を有するアルキルであり、mは1-7であり、

Pは12個迄の炭素を持つアルキレンであり、しかも1個あるいはそれ以上のCH₂基がOで置換されている可能性もあり、

Xは-O-、-S-、-COO-、-OCO-あるいは単結合であり、

R'は置換していないあるいはハロゲンで一置換しているあるいは多置換している炭素数15個迄のアルキル基であり、この基の中の1個またはそれ以上のCH₂グループが-O-、-S-、-CO-、-OCO-、-CO-O-あるいは-O-CO-O-で置換されていることも可能であり、各々の場合おたがいに独立であり、ただし炭素原子がおたがいに直接結合してなく

したがって、例えば液晶混合物がマイクロ分散されている、あるいはマイクロカプセル化されているような透明な媒体によって形成されているマトリックスはサンドイッチのように伝導性のある電極間に配置されている。

なかでも電極は、例えばガラス、プラスチックなどの基体シートに付けられている。希望すれば、しかしながら、マトリックスは電極に直接付けることも可能であって、その結果基体の使用が避けうるのである。電極の一はアクティブマトリックスを形成し、他の電極はカウンタ電極の役を果たしている。

マトリックスの前駆体から成るPDL Cフィルムの前駆体、液晶混合物および1種またはそれ以上の反応性のある液晶性の化合物を電極層付きの2電極間にキャピラリー充填することも可能であり、PDL Cフィルムの前駆体が実質的には例えばUV光の照射で硬化されている。他の技術は基体上のPDL Cフィルムの前駆体のコーティング、その後硬化することから成っている。フィルムははがしても良く電極層付きの2電極間に配置してもよい。PDL Cフィルムの前駆体をそのうえに適用しているその基体が電極層に成ることも可能であって、その結果電気光学システムが第二の

電極層に適用することによって得られ、場合によっては、コーティングしたしかも硬化した第二の基体に適用することによっても得られる。

本発明による電気光学システムは少なくとも1電極が、およびもし存在するならば、関連する基体が透明であるように反射的にあるいは透過的に作動することができる。少なくとも1電極が、およびもし存在するならば、関連する基体が透明である。両システムは通常は偏光子を含有せず、その結果極めて高い光透過が起るのである。さらに配向層は必要ではなく、例えばTN、STNセルのような従来の液晶システムに比較して、これらのシステムの生産においては、かなりの技術的な簡略化になっている。

P D L C フィルムの生産方法は例えば

US 4, 688, 900, US 4, 873, 255, US 4, 871, 618, WO 85/0426, US 4, 435, 047, EP 0, 272, 595, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlin. Opt. 157 (1988) 427, リキッド クリスタルズ (Liquid Crystals) 3 (1988) 1543, EP 0, 165, 063, EP 0, 345, 029, EP 0, 357, 234,

厚さは2と100 μm の間、特に3と25 μm 間の値が好ましい。

本発明による電気光学液晶システムと前述の通常のシステムとの間の基本的な相違はしかしながら液晶混合物が1種又はそれ以上の反応性のある液晶性の化合物を含有することから成っていることである。

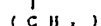
用語「反応性のある液晶性の化合物」は式I Iの棒状化合物を示し。



ただしこの式においては末端基 R' および R'' の内の少なくとも1個は水酸基 $\text{H O W}'$ 、 $\text{C}-$ 、チオール基 $\text{H S W}'$ 、 $\text{C}-$ 、アミノ基 $\text{H W}' \text{N}-$ 、カルボキシル基、エポキシイド基 W' 、 $\text{C}-\text{C W}'$ あるいは

O

イソシアネート基 $\text{O}=\text{C}-\text{N}-$ のような1つの反応部位を示す反応性のある基であり、あるいはビニルタイプ基 W' 、 $\text{C}=\text{C W}'-$ 、(メタ)アクリレートタイプ基 W' 、 $\text{C}=\text{C}-\text{C O O}-$ 、



ステレンタイプ基 $\text{O}-\text{C W}'=\text{C W}'$ 、ここでは W' はおたがいに独立であって、水素あるいは1-5個の炭素を有するアルキル基であるような2あるいはそれ以上の反応性のある部位を示す重合可能な反応性

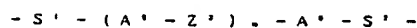
EP 0, 205, 281に記載されている。P D L C フィルムの形成は一般的には基本的な3方法で達成されている。P I P S 技術では(P I P Sとは重合誘導相分離)液晶混合物、場合によってはさらに添加剤をマトリックス素材の前駆体中に溶解し、その後重合を開始する。T I P S (熱的誘導相分離)は液晶混合物をポリマーの熔融体中に溶解し、その後冷却し、他方S I P S (溶媒誘導相分離)はポリマーおよび液晶混合物を溶媒中に溶解することによって開始し、その後溶媒を蒸発させることを意味している。しかしながら本発明はこれらの特殊な技術に限定されずに、改良方法あるいは他の方法によって得られた電気光学システムをもカバーしている。P I P S 技術の使用が通常は好ましい。

電気光学システムの厚さ d は通常は出来るだけ低い電圧 V_{ii} を達成するために小さく選択する。したがって例えばUS 4, 435, 047では厚さ0.8 mmおよび1.6 mmの厚さが報告されており、一方US 4, 888, 900では厚さの値は10と300 μm の間の値、EP 0, 313, 053では5と30 μm の間の値が与えられている。本発明による電気光学システムは例外的な場合には数mmより大きな厚さ d を有しているに過ぎない。200 μm 以下の、特に100 μm 以下の厚さが好ましい。特に層

のある基であり、

その他の末端基も最初の末端基とは独立であり、その末端基は1あるいはそれ以上の反応性のある部位を有する反応性のある基であり、あるいは15個までの炭素原子を有するアルキル基であり、しかもそのアルキル基は置換してなくあるいはハロゲン原子で一置換あるいは多置換していても良く、これらの基のなかの1あるいはそれ以上の C H 、グループが各々の場合におたがいに独立しており、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C O}-$ 、 $-\text{O C O}-$ 、 $-\text{C O}-\text{O}-$ 、あるいは $-\text{O}-\text{C O}-\text{O}-$ で酸素原子はおたがいに直接結合していない様々な方法で置換されていても良い。

Gは以下の式の棒状ジイル基であり、



S' および S' はおたがいには独立であり、0-20個の炭素原子を有する直鎖あるいは枝別れたアルキレン基であり、1あるいはそれ以上の C H 、グループが各々の場合におたがいに独立しており、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C O}-$ あるいは $-\text{N W}'-$ で置換されていても良く、ただし酸素原子はおたがいに直接結合していないという条件付きであり。

A' および A'' はおたがいに独立であり、

a) シクロヘキシレングループを示し、ただし1あるいは2個の非隣接のCH₂基が酸素あるいは硫黄で置換されていても良く、

b) 置換されていないフェニレングループを示し、ただし1ないし3個のCH₂基が-N-で置換されていてもよくあるいは酸素、硫黄および/またはCH₂で1置換あるいは多置換されていても良い、4-フェニレン基を示し、

c) ビシクロ(2, 2, 2)オクチレン基、ネフタレン-2, 6-ジイル基、デカヒドロナフタレン-2, 6-ジイル基、あるいは1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン基を示し、

Z' はおたがいに独立であって、-CO-O-, -O-CO-, -CH₂-CH₂-, -CH₂-O-, -O-CH₂-, -, -C≡C-あるいは単結合および

m は1, 2, 3あるいは4であることを示す。

今までも今後も、用語「反応性のある液晶性化合物」は例えば式Iの分子ような反応性のある棒状の分子あるいはその他の棒状の反応性のある化合物を意味し、これらはエナチオトロピック、モノトロピック、

構造は結合していても、してなくてもよい。

本発明による電気光学システムの他の実施態様ではR' および R'' の内の少なくとも1個が反応性の部位を示す反応性のある基であり、しかも特に水酸基、チオール基、カルボキシル基、アミノ基あるいはイソシアネート基である。このタイプの反応性のある液晶性化合物はカップリング反応中に周囲のポリマー性のマトリックスに接触していることも可能であり、あるいはこれらはおたがいに反応することも可能であり、とくに式Iの妥当な選択をした相手側の反応化合物の場合には反応することも可能である。カップリング反応は周囲のマトリックスの重合中あるいはその後によりポリマー類似反応として起ることもある。1個の反応部位タイプの唯一の反応性のある基を示す式Iの反応性のある液晶性の化合物の場合には、反応性のある基はポリマー性のマトリックスの内部表面に液晶性のマイクロ液滴中にアレンジされている分子の残りの部分とカップリングしており、その結果両種の内部構造を誘発している。

2個の反応性のある基R' および R'' を示す式Iの1種又はそれ以上の反応性のある液晶性の化合物を液晶性の化合物に添加することが一般的に好ましい。式Iによる少なくとも2種の異なる反応性のある液

アイソトロピックであっても良く、しかしながら好ましくはエナチオトロピックまたはモノトロピックである。

本発明による電気光学システムの好ましい実施態様では、R' および R'' の内の少なくとも1個が好ましくはエン-グループ



であるかあるいはエン-グループを含有している。

P D L C フィルムの前駆体を熱エネルギーあるいは照射のショックによって、通常はイオン重合開始剤あるいはラジカル重合開始剤の存在下に重合させるならば、相分離が始まったときには液晶性の化合物中に含まれている反応性のある液晶性の化合物がお互いに反応し、かくして液晶性のマイクロ液滴の中で内部構造を明らかに形成している。この構造は液晶性のマイクロ液滴をおたがいに接触しているあるいはおたがいに離れていることもあるいくつかのより小さなサブコンパートメントに分割しているネットワークの1種であると考えても良い。用語「ネットワークの1種」を広い意味に解釈し、内部構造の広い範囲の幾何学的構造から成っている。周りのポリマーマトリックスおよび内部の

液晶性の化合物を含有するあるいは少なくともこれらのうちの1が2個の反応性のあるR' および R'' を含有する反応性のある液晶性の成分の添加も好ましい。1個の反応性のある基R' を持つ少なくとも1種の液晶性の化合物を含有する反応性のある液晶性の成分(1官能性の反応性のある液晶性の化合物)および2個の反応性のある化合物を持つ少なくとも1種の液晶性の化合物を含有する反応性のある液晶性の成分(2官能性の反応性のある液晶性の化合物)がしばしば特に好まれ、他方1種あるいはそれ以上の1官能性の反応性のある液晶性の化合物から成る反応性のある液晶性の成分は通常はあまり好ましくない。

特に好ましい2官能性の反応性のある液晶性の化合物はジビニル、シアクリレート、あるいはジメタクリレートのようなジエンタイプの化合物であり、さらにジオール、ジチオールおよびジイソシアネートがあり、しかしながらエン-オール、エン-チオール、ビニルアクリレートのような異なる反応性のある化合物もある。

反応性のある基R' および R'' 間の挿入基として作用する基S' および S'' およびメソ-ゲン性のコア(A'-Z')。-A' はおたがいに独立しており、置換あるいは置換されていない、0-20個の炭素原子

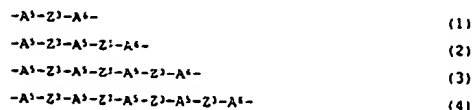
を有するアルキレン基である可能性もある。1あるいはそれ以上のCH₂がそれぞれの場合にお互いに独立であり、-O-、-CO-、-S-或は-NW'-置換されていることも可能であり、ただし酸素原子がお互いに直接結合していないという条件付きである。

基S¹およびS²の長さや構造はメソゲン性の基が多かれ少なかれ柔軟性の度合を示しているかによって定まる。妥当な基S¹およびS²の以下のリストは説明のためを目的としており、限定を目的とするものではない。

エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプタレン、オクタレン、デシレン、ウンデシレン、ドデシレン、オクタデシレン、エチレンオキシエチレン、メチレンオキシブチレン、エチレンチオエチレン、エチレン-N-メチルイミノエチレン、(1-オキシ)メチレンオイルオキシ、(2-オキシ)エチレンオイルオキシ、(3-オキシ)プロピレンオイルオキシ、(4-オキシ)ブチレンオイルオキシ、(5-オキシ)ペンチレンオイルオキシ、(6-オキシ)ヘキシレンオイルオキシ、(7-オキシ)ヘプタレンオイルオキシ、(8-オキシ)オクタレンオイルオキシ、(1-オキシ)メチレンオキシカルボニル、(2-オキシ)エチレンオキシカルボニル、(3-

オキシ)プロピレンオキシカルボニル、(4-オキシ)ブチレンオキシカルボニル、(5-オキシ)ペンチレンオキシカルボニル、(6-オキシ)ヘキシレンオキシカルボニル、(7-オキシ)ヘプタレンオキシカルボニルおよび(8-オキシ)オクタレンオキシカルボニル。

反応性のある液晶性の化合物のメソゲン性のコア-(A¹-Z¹)₂-A²は2、3、4あるいは5個の環を含有することも可能である。

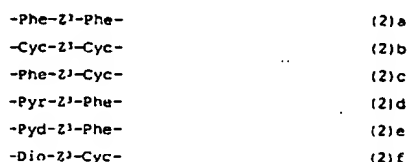


本発明による電気光学システム中での使用に特に好ましいのは式(1)-(3)による2-、3-あるいは4-環のメソゲン性の基を示す反応性のある液晶性の化合物および特に式(1)あるいは(2)による2-あるいは3-環のメソゲン性の基を示す反応性のある液晶性の化合物である。

以下では簡便化のために、Cycは1、4-シクロヘキシレン基、Pheは置換されていないかあるいは一

置換、二置換あるいは三置換されている1、4-フェニレン基、Dioは1、3-ジオキサソ-2、5-ジイル基、Pydはピリジン-1、5-ジイル基、Pyrはピリミジン-2、5-ジイル基、Pipはピペリジン-1、4-ジイル基、Bioは1、4-ビスクロ(2,2)オクタレン基、Napはナフタレン-2、6-ジイル基およびThnは1、2、3、4-テトラヒドロナフタレン-2、6-ジイル基である。略語Dio、Pyd、PyrおよびPIPは全ての可能な位置異性体から成る。

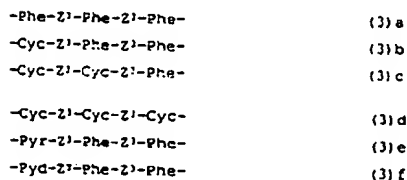
特に好ましいのは式(2)による以下のメソゲン性のコアのより小さな基である。



式(2)a-(2)fによる構造では、Z¹は好ましくは-COO-、-OCO-、-CH₂、CH₂-あるいは単結合である。式(2)a-(2)cによる2環

のメソゲン性の構造を含有する1種またはそれ以上の反応性のある液晶性の化合物を含有する本発明による電気光学システムは特に有利な特性を示す。

特に好ましいのは式(3)a-(3)fによる3環をもつメソゲン性の基を含有する式(1)による反応性のある液晶性の化合物の使用でもある。



式(2)a-(2)fによるメソゲン性の基を有する少なくとも1個の2-環の反応性のある液晶性の化合物および式(3)a-(3)fによるメソゲン性の基を有する少なくとも1個の3-環の反応性のある液晶性の化合物両者を含有する電気光学システムが好ましい。

式(3)a-(3)fのメソゲン性の構造ではZ¹は好ましくはおたがいに独立であり、単結合、-CO

O-、-OCO-あるいは-CH₂CH₂-である。
特に好ましいのは単結合を示す-の付いた以下の組み合わせである。

最初の結合基	第二の結合基
-	-
-	CH ₂ CH ₂
CH ₂ CH ₂	CH ₂ CH ₂
OCO	OCO

式(4)a-(4)fによる4環を持つメソゲン性の構造を含有する式(1)による1種またはそれ以上の反応性のある液晶性の化合物を含有する電気光学システムは有利な特性を示す。

-Cyc-Z ¹ -Phe-Z ¹ -Phe-Z ¹ -Phe-	(4)a
-Cyc-Z ¹ -Cyc-Z ¹ -Phe-Z ¹ -Phe-	(4)b
-Cyc-Z ¹ -Cyc-Z ¹ -Cyc-Z ¹ -Phe-	(4)c
-Cyc-Z ¹ -Phe-Z ¹ -Phe-Z ¹ -Cyc-	(4)d
-Phe-Z ¹ -Phe-Z ¹ -Phe-Z ¹ -Phe-	(4)e
-Cyc-Z ¹ -Cyc-Z ¹ -Cyc-Z ¹ -Cyc-	(4)f

低分子量液晶および液晶性のシアクリレート混合物を硬化することによって得られた異方性のあるゲルを記載している。

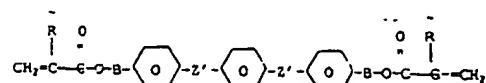
反応性のある液晶性の化合物のPDLシステム中での使用はしかしながら文献には報告されてなく、しかもPDLシステムの液晶性の混合物が余分に1種又はそれ以上の反応性のある液晶性の化合物を含有し、そのPDLシステムが低温においてさへ短いスイッチングタイムを示し、且つ同時に有利なスイッチング電圧の値を示すことは驚異的であった。

以下の表1では本発明によるシステムの電気光学特性を通常のPDLシステム(比較実験1)の特性と比較し、さらに非液晶性の反応性のあるモノマーを含有するPDLシステムの特性と比較している。NOA 65(ノーランド プロダクツ(Norland Products)社による製品)をマトリックスの前駆体として使用し、E7は英国メルク(Merck社、GB)は以下の成分からなり、液晶性の混合物として使用した。

4-ベンチル-4'-シアノビフェニル	51.0%
4-ヘプタル-4'-シアノビフェニル	25.0%
4-オクタル-4'-シアノビフェニル	15.0%

式(4)a-(4)fによる構造では、Z¹の少なくとも1種は単結合である。その他の2本の結合基は好ましくはおたがいに独立であり、単結合、-COO-、-OCO-あるいは-CH₂CH₂-である。

反応性のある液晶性の化合物は現在既に公知である。例えば、EPO、281,712は式



の液晶性のシアクリレートを記載しており、ただしRは水素原子あるいはメチル基であり、Z¹はおたがいに独立であり、-COO-、あるいは-OCO-(≡-OOC)、Bは柔軟性のある挿入基であり、-(CH₂)_x、-、-(CH₂)_x、-O-、-(Si(CH₃)₂)_x、-O-、ただしxは1-5であり、あるいは-(CH₂-CH₂-O)_x、-Oであり、ただしyは1-8であり、LCDの配向層に使用するためである。

ヒクメット(Hikmet)はMol. Cryst. Liq. Cryst. 198, 357-70において

4-ベンチル-4'-シアノターフェニル 8.0%

代表的な実験に使用した添加物およびPDLフィルムの前駆体の量に対するその量を表1に示した。システムは各々の場合に透明な溶液を作るためにPDLフィルムの前駆体の成分を混合し、さらに場合によっては加熱して製造し、その後この溶液は電極層付きの2枚のガラス製の基体間の挿入基と一緒にキャピラリー充填した。システムをその後前駆体を硬化するために適切な波長の光で照射した。NOA 65の組成はMolecular Crystals Liquid Crystals 198(1991)89-102に記載されており、NOAは光開始剤としてベンゾフェノン含有している。表1に記載している応答時間とスイッチングオンタイムとスイッチングオフタイムの合計であり、これは1.5xV...の駆動電圧で測定し、ここではV...は、マキシマム過渡が観測される最低電圧である。

表1から明らかなことはPDLフィルムの前駆体に非液晶性の反応性のある化合物を添加すると硬化したPDLフィルムの電気光学特性に大した影響を与えない(比較実験2および3)ことである。飽和電圧およびスイッチングタイム両者は何等の反応性のある添

加剤が無くても通常のシステムで得られた値に比肩である(比較実験1)。最も有りえそうなその理由は非液晶性の反応性のある添加剤がポリマーマトリックスの中に吸収されて、液晶性のマイクロ液滴の内部構造を生じさせなかったからであろう。

これと対照的に、実験1-4は反応性のある液晶性の化合物をPDL Cフィルムの前駆体に添加したときにはスイッチングタイムを劇的に減少させたことを示している。特に0℃の低い温度でのスイッチングタイムの減少が顕著である。比較実験1の通常のPDL Cシステムはスイッチングタイム τ (0℃)が283msを示すにもかかわらず、実験2-4にしたがって作製した本発明によるシステムのスイッチングタイムは0℃で10および47msの間の値を示した。

表 1 / 第2部
PDL Cフィルムの前駆体の組成

実験	反応性のある添加剤
比較実験1	
比較実験2	ビフェノールAジアクリレート
比較実験3	$\text{CH}_2=\text{CHCOO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{F})(\text{Cl})-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{F})(\text{Cl})-\text{COO}-\text{CH}_2$
実験1	$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}(\text{CH}_2)_6-\text{OOCCH}=\text{CH}_2$
実験2	$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}(\text{CH}_2)_6-\text{OOCCH}=\text{CH}_2$
実験3	$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}(\text{CH}_2)_6-\text{OOCCH}=\text{CH}_2$
実験4	$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}(\text{CH}_2)_6-\text{OOCCH}=\text{CH}_2$

表 1 / 第1部
PDL Cフィルムの前駆体の組成

実験	NOAの百分率	E7の百分率
比較実験1	40%	60%
比較実験2	40%	58%
比較実験3	40%	58%
実験1	40%	58%
実験2	40%	58%
実験3	40%	59.5%
実験4	40%	59.9%

表 1 / 第3部
PDL Cフィルムの前駆体の電気光学特性

実験	*	τ (20℃)	τ (0℃)	V...
		ms	ms	V
比較実験1		33	283	19
比較実験2	2%	48	193	24
比較実験3	2%	41	326	17
実験1	2%	10	30	70
実験2	2%	3	10	80
実験3	0.5%	16	28	43
実験4	0.1%	31	47	28

* 反応性のある添加剤の百分率

実験2-4を比較するならば、シアクリレート成分の添加はスイッチングタイムおよびスイッチング電圧に関しては逆の効果をもっていることが結論として導かれる。シアクリレート化合物



の濃度がPDLCフィルムの前駆体の量に関して2%であるように選択するならば、20℃および0℃両者におけるスイッチングタイムは極めて低く、他方飽和電圧は比較的高く、しかも比較実験1による通常のシステムの飽和電圧よりも遙かに高い。

シアクリレートの濃度を0.1%の程度に低くするならば飽和電圧は2.8Vになり、比較実験1による通常のシステムの飽和電圧に比肩できる値であるが、しかし特に0℃における遙かに小さいスイッチングタイムを示している。表1に示した全ての実験では製造方法は同一であって(PDLCマトリックスの前駆体混合温度、冷却速度等)、その結果マイクロ液滴直径の分布は多かれ少なかれ同じであると考えられる。

表2はシステムの電気光学特性をまとめたものであり、その各々は1種の1官能性の反応性のある液晶性の化

合物を含有しているに過ぎない。表2から指摘できることは1官能性の反応性のある液晶性の化合物の添加のみはしばしば有利ではないことである。実験5および6両者においては、少なくとも0℃でのスイッチングタイム比較実験1による通常のPDLCシステムのスイッチングタイムよりは劣っている。反応性のない末端基がニトリル基であるような1官能性の反応性のある液晶性の化合物の添加は往々にして特に不利である。酢素、塩素、CF₃、OCF₃、OCHF₃、アルキルあるいはアルコキシのような極性の少ないあるいは極性のない反応性のない末端基を有する1官能性の反応性のある液晶性の化合物の使用はしかしながら及び/または少なくとも1種の2官能性のおよび少なくとも1種の1官能性の液晶性の化合物を含有している反応性のある液晶性の成分の使用は往々にして好ましい。

表 2 / 第1部

PDLCフィルムの前駆体の組成

実験	NOAの百分率	E7の百分率
実験5	40%	58%
実験6	40%	58%

表 2 / 第2部

PDLCフィルムの前駆体の組成

実験	反応性のある添加剤
実験5	$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_7\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{F})(\text{OC}_8\text{H}_{17})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_7\text{COCH}=\text{CH}_2$
実験6	$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_7\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{F})(\text{OC}_8\text{H}_{17})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2)_7\text{COCH}=\text{CH}_2$

表 2 / 第3部

PDLCフィルムの前駆体の組成
電気光学特性

実験	*	τ (20℃)	τ (0℃)	V...
		ms	ms	V
実験5	2%	31	>500	50
実験6	2%	500		13

* 反応性のある添加剤の百分率

表1および2にまとめた実験並びにさらに拡大実験の結果に基づいて、本発明者たちは反応性のある液晶性の化合物をPDLCフィルムの前駆体に添加したときに観測される効果を説明するために、以下の様なアイデアを展開した。

液晶混合物に完全に可溶性の(すなわち液晶混合物および反応性のある添加剤の如何なる濃度比でも溶解可能である)あるいは少なくとも非常に溶け易い反応性のある液晶性の化合物を重合し、微小液滴内にネット

ワークあるいは他のある種の構造を複製する。スイッチングタイムは下部構造が細かい網目になればなるほど低くなる。反応性のある液晶性の化合物はポリマー性のマトリックスおよび液晶マイクロ液滴の境界面に結合しており、このことは液晶混合物の成分上で増大した定着する力、従って保持する力になって表われている。このことは反応性のある液晶性の化合物の濃度が高くなるほどますます顕著になるスイッチング電圧の増加につながる。反応性のある液晶性の成分の濃度は従ってスイッチング電圧の増加が全く無い、あるいは許される程度の増加と関連してスイッチングタイムの劇的な低下を実現するために妥当ように調整する必要がある。

概要を記載した説明は本発明に限ることなく、仮説として考えるべきである。

拡大実験では1種又はそれ以上の反応性のある液晶性の化合物から成る反応性のある液晶性の成分の濃度ははる高くには選択しては成らず、好ましくはPDL Cフィルムの前駆体の量に関して5%より多くなく、特に2.5%より少ないことが見出された。特に、好ましいのは本発明による電気光学システムは1%より多くない量迄の反応性のある液晶性の成分である。

が有利な電気光学特性に特徴がありさらに特にこれらが記憶効果を持たないかあるいは極く僅かにのみ持つことを観測した。

この記憶効果は液晶混合物が反応性のある液晶性の化合物を含有しない通常の電気光学システムでしばしば観測され、この記憶効果は図1-3に見られ、通常のシステム用の電気工学特性線を示しており、そのシステムの前駆体は下記の組成を持っている。

液晶混合物	BL038	80%
マトリックスの前駆体	TMP TMP	3.96%
	EHA	18.0%
	HDDA	4.8%
	E 270	12.24%
	D 1173	1.0%
	(光開始剤)	

BL038は英国、プール(Pool)市のML社から入手できる液晶混合物である。TMP TMPはトリメチロールプロパントリ(3-メルカプトプロピオエート)である。EHAは2-エチルヘキサノールアクリレートである。HDDAはヘキサジオールジアクリレートである。E 270は市販で入手できるオリゴマーであって、(エベクリル(Ebecryl))

反応性のある液晶性の化合物は式IIを包括する膨大な数の既知のおよび新規な反応性のある液晶性の化合物から選択することができる。反応性のある液晶性の化合物は好ましくは液晶混合物中に高い、あるいは極めて高い溶解度を持っていることである。

反応性のある液晶性の成分は好ましくは10より多くない、しかも特に5より多くない反応性のある液晶性の化合物を含有している。二官能性の反応性のある液晶性の化合物が一般的には好ましく、しかもこれらの化合物の場合には反応性のある液晶性の成分は好ましくは1-8、特に1-3、特に2より多くない反応性のある液晶性の化合物を含有している。更に好ましいのは少なくとも1種の二官能性のおよび1種の一官能性の反応性のある液晶性の化合物から成る反応性のある液晶性の成分である。更に好ましいのは第二の末端基が芳香、塩素、CF₃、OCF₃、OCHF₃、あるいはアルキル基あるいはアルコキシ基の様な非極性基を持つ少なくとも1種の一官能性の反応性のある液晶性の化合物から成る反応性のある液晶性の成分である。

本発明者たちはさらに本発明による電気光学システム

270 アリファティックウレタンシアクリレート、分子量約1,200) D 1173はダロキュアー(Darocur) 1173であって、E、メルクダルムシュタット(Darmstadt)から入手できる。

図1は20℃におけるこのシステムの電気工学特性線(d=20μm)を示している。これは優れた電気工学挙動を示しており、また記憶効果のないことを示している。スイッチオンおよびスイッチオフすると、システムは初期の未スイッチ状態と同じオフ状態の透過(あるいはより良い透明性)になる。

高温になると状態は変化する。このことは図2から明らかである。この図は電気工学曲線および70℃における同一システムについてオフ状態の透過を示している。スイッチオフにすると、透過は初期の未スイッチ状態と同じように低くには成らない。特に高温で低減の通常のシステムで観測されるこの効果は記憶効果と呼ばれている。

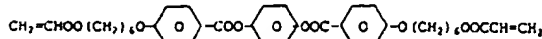
図3は図2のオフスイッチングした後に記録された70℃でのこのシステムのための電気光学曲線を示している。再スイッチしたときには、透過は図2の高い

レベルで始まり、その後の操作中にはこのレベルで止まっている。

例えば20℃の低温に下げたときのみ、システムは完全に回復することが可能になるが、しかし操作の高温に戻ったときには、その効果は再び出現する。

もしも電気光学システムが例えば戸外ディスプレイの場合に、運搬可能なコンピューターのような広範囲の温度に亘って操作するようになれば、この効果は特に不利である。

本発明者たちは本発明による電気光学システムが図4から明らかなように劇的に減少した記憶効果に特徴があり、その図4は本発明によるシステムについて電気光学特性線を示し、本発明の前駆体はBLO36を59.8%、下記の化合物を0.2%

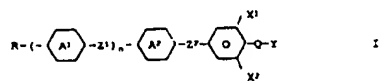


および図1-3の通常のシステムに使用した同一のマトリックスの前駆体を含有している。d=20μmである。図5は20℃における本発明によるこのシステムのための電気光学特性線を示しており、極めて優れており、図1のシステムと比較するならば、V₉₀に

来る増加を示している。

端めとして言えることは本発明による電気光学システムは有利な電気光学特性に特徴を有し、しかも特に低いスイッチングタイム、特に低温においてしかもかなり減少した記憶効果に特徴を有している。

本発明による電気光学システムに使用されている液晶性の混合物は少なくとも2種類の反応性のない液晶性の化合物を含有しており、簡単のためにこれら反応性のない液晶性の化合物を液晶性の化合物と呼ぶことにする。液晶性の混合物は好ましくは少なくとも1種の式Iの化合物から成り、



ただしこの式においては

Z¹およびZ²はおたがいに独立しており、単結合、-CH₂、CH=、-COO-、-OCO-、あるいは-C=C-であり、

A^1 および A^2 はたがいに独立であり、トランス-1,4-シクロヘキシレン、1,4-フェニレン、2-フルオロ-1,4-フェニレン、3-フルオロ-1,4-フェニレン、2,3-ジフルオロ-1,4-フェニレンあるいは3,5-ジフルオロ-1,

関しては僅かの増加を示しているに過ぎない。図1と図5のシステムの特性はT₉₀およびT₉₅ オン-状態の透過およびオフ-状態の透過に関して以下の表と比較する。

	V ₉₀	V ₉₅	V ₉₀
図1のシステム	23.6	0.185	0.004
図5のシステム	30.1	0.874	0.005

反応性のある液晶成分の濃度を図6から明らかなように高く過剰するならば、記憶効果を完全に抑制することができる。この図はBLO36 58%、図4に使用した反応性のある液晶性の化合物 2%および図4のシステムと同一のマトリックスの前駆体を含有している本発明によるシステムについて70℃における電気光学曲線を示している。

記憶効果は観察されなかったが、しかしすでに記載したように図1のシステムの飽和電圧と比較してその飽和電圧は同時にかなり増加している。本発明による電気光学システムの反応性のある液晶性の成分の量が1%より多くなく、本発明による電気光学システムが全く一般的に一方では極めて低い記憶効果を示し、他方では飽和電圧の小さいしかも如何なる割合でも許容出

4-フェニレンおよびこれらの A^1 および A^2 のうちのいずれかはピリミジン-2,5-ジイル、ピリジン-2,5-ジイルあるいはトランス-1,3-ジオキサ-2,5-ジイルであり、

X¹ 及び X² はおたがいに独立であり、水素あるいは弗素であり、

QはCF₂、OCF₂、C₂F₄、OC₂F₂、あるいは単結合であり、

Yは水素、弗素、塩素あるいはCNであり、

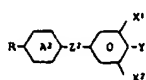
nは0、1、あるいは2であり、

Rは13個の炭素原子までのアルキル基であり、そのなかでは1個または2個の隣り合っていないCH₂、グループが-O-および/または-CH=CH-で置換されていることもある。

これ以降では簡単のために、Phoは1,4-フェニレン、Pho, 2Fは2-フルオロ-1,4-フェニレン、Pho, 3Fは3-フルオロ-1,4-フェニレン、Cycはトランス-1,4-シクロヘキシレン

、Pyrはピリミドン-2、5-ジイル、Pydはピリドン-2、5-ジイルであり、2種の略号PyrおよびPydはそれぞれの場合に2種の可能な位置異性体からなる。さらにPho、(F)は置換していないあるいは2あるいは3位を炭素原子で一置換した1、4-フェニレン基を示すこととする。Pho、2F3FおよびPho、3F5Fはそれぞれ2と3位および3と5位をジフルオロ化した1、4-フェニレングループを示す。式1による液晶化合物の中ではYが水素、炭素、塩素である化合物はこれ以降式1によるSFH化合物(スーパーフルオロ化素材)と記載する。

液晶混合物が1種またはそれ以上の式12の2環式化合物を含有している電気光学システムが好ましい。



12

式12の化合物では、Rは好ましくは1-10、特に1-8の炭素原子を有するアルキルあるいはアルコキシであり、しかも直鎖の基が好ましい。さらに、n-アルコキシアルキル化合物、特にn-アルコキシメチルおよびn-アルコキシエチル化合物が好ましい。

Z¹は好ましくは-CH₂-CH₂-, -, -COO-ある

を有するn-アルキルあるいはn-アルコキシ、更に1-8の炭素原子を有するn-アルコキシメチルあるいはn-アルコキシエチル化合物も、7個までの炭素原子を有するn-アルケニルも好ましい。

式13の化合物のなかではRがメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ、ヘキソキシ、ヘプトキシ、オクトキシ、メトキシメチル、エトキシメチル、プロポキシメチル、ブトキシメチル、メトキシエチル、エトキシエチルあるいはプロポキシエチルである式13の化合物が特に好ましい。式13の化合物の中のZ¹およびZ²はお互いに独立であって、好ましくは-CH₂-CH₂-, -, -COO-あるいは単結合であり、特に-CH₂-CH₂-, -あるいは単結合である。Z¹及びZ²の少なくとも一が単結合である式13の化合物が特に好ましい。Yは-F、-Cl、-CN、-OCHF₂、-OCF₃、あるいは-CPF₂であり、好ましくは-F、-Cl、-CN、-OCHF₂、あるいはOCF₃である。本発明によるアクティブにアドレスされたPDLCシステムの場合には、Yは特に-F、-Cl、-OCHF₂、および-OCF₃である。



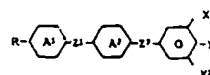
およびは互いに独立であって、

いは単結合であり、特に単結合が-CH₂-CH₂-, -, さらに特に単結合が好ましい。Yは-F、-Cl、-CN、-OCHF₂、-OCF₃、あるいは-CPF₂であり、好ましくは-F、-Clあるいは-CNである。本発明によるアクティブにアドレスされたPDLCシステムの場合には、Yは好ましくは-F、-Clあるいは-OCF₃である。

式12の化合物の中でX¹およびX²の少なくとも一方が水素とは異なっている式12の化合物が特に好ましい。

は好ましくはCyc、Pho、(F)、Pho、3F5F、Pho、2F3F、Pyr、PydあるいはDioおよび、特にCyc、Pho、(F)、Pho、3F5F、Pho、2F3F、PyrあるいはPydが好ましい。

さらに、電気光学システムの液晶混合物が1種またはそれ以上の式13の3環式化合物を含有している電気光学システムが好ましい。

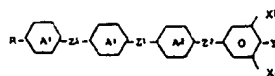


13

式13の化合物にあつては、Rは1-10の炭素原子

Cyc、Pho、(F)、Pho、2F3F、Pho、3F5F、Pho、2F3F5F、Pyr、PydおよびDioであり、特にCyc、Pho、(F)、Pho、2F3F、Pho、3F5F、Pho、2F3F5F、PyrおよびPydである。

さらに、電気光学システムの液晶混合物が1種またはそれ以上の式14の4環式化合物を含有している電気光学システムが好ましい。



14

式14の化合物にあつては、Rは1-10の炭素原子を有するn-アルキルあるいはn-アルコキシ、さらに1-8の炭素原子を有するn-アルコキシメチルあるいはn-アルコキシエチルも好ましい。

式14の化合物の中ではRがメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ、ヘキソキシ、ヘプトキシあるいはオクトキシである式14の化合物が特に好ましい。

式14の化合物の中では、ブリッジである $2'$ および $2''$ のうちで2より多くなく、特に唯一つだけは単結合と異なっていることが好ましい。 $\text{---}(\text{Ar})\text{---}$ および $\text{---}(\text{Ar}')\text{---}$ は互いに独立であって、好ましくはCyc、Phe、2F、Phe、3F、Phe、PyrあるいはPydである。式14の化合物の中で $\text{---}(\text{Ar})\text{---}$ および $\text{---}(\text{Ar}')\text{---}$ の少なくとも1種がPhe、2FあるいはPhe、3Fである化合物が好ましい。本発明による電気光学システムの液晶混合物中の式14の化合物の重量割合は好ましくは余り高くはなく、しかも特に20%より少なく、式14のラテラルに芳香化した化合物の使用が多くの場合好ましい。

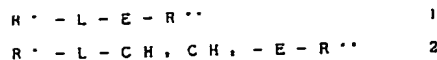
本発明による液晶混合物中で使用されるの式1の化合物の割合は好ましくは余り小さくはなく、特に15%より多く、特に20%より多い。式1の化合物を40%より多く、しかも特に50%より少なくなく含有している液晶混合物が特に好ましい。

本発明による液晶混合物は好ましくはネマチックあるいはネマチック形成(モノトロピックあるいは等方性)物質から選択されたその他の成分を含有することができ、特にアゾキシベンゼン、ベンジリジンアニリン、ビフェニール、ターフェニール、フェニールある

いはシクロヘキシルベンゾエート、フェニールあるいはシクロヘキシルシクロヘキサンカーボキシレート、フェニールあるいはシクロヘキシルシクロヘキシルベンゾエート、フェニールあるいはシクロヘキシルシクロヘキシルシクロヘキサンカーボキシレート、シクロヘキシルフェニールベンゾエート、シクロヘキシルフェニールシクロヘキサンカーボキシレートあるいはシクロヘキシルフェニールシクロヘキシルシクロヘキサンカーボキシレート、フェニールシクロヘキサン、シクロヘキシルビフェニール、フェニールシクロヘキシルシクロヘキサン、シクロヘキシルシクロヘキセン、シクロヘキシルシクロヘキシルシクロヘキセン、1,4-ビス(シクロヘキシル)ベンゼン、4,4'-ビス(シクロヘキシル)ビフェニール、フェニールあるいはシクロヘキシルピリミジン、フェニールあるいはシクロヘキシルピリジン、フェニールあるいはシクロヘキシルウオキサン、フェニールあるいはシクロヘキシル-1,3-ジチアソール、1,2-ジフェニルエタン、1,2-ジシクロヘキシルエタン、1-フェニル-2-シクロヘキシルエタン、1-シクロヘキシル-2-(4-フェニルシクロヘキシル)エタン、1-シクロヘキシル-2-ビフェニルエタン、1-フェニル-2-シクロヘキシルフェニルエタン、ハロゲン化したある

いはハロゲン化していないステルベン、ベンジルフェニールエーテル、トラン、および置換されているゲイ酸酸からなるグループからの物質から選択されたその他の成分を含有することができる。これらの化合物中の1,4-フェニレン基は芳香化されていてもよい。

本発明による電気光学システムの中で使用される液晶混合物は好ましくは式1-5の誘電的に中性の1種またはそれ以上の化合物を含有する。



式1および2において、LおよびEは同一であるか、あるいは異なっても良く、それぞれ互いに独立であって、-Phe-、-Cyc-、-Phe-Phe-、-Phe-Cyc-、-Cyc-Cyc-、-Pyr-、-Dio-、-G*-Phe-および-G*-Cyc-、さらにこれらの置換体から成る基からの2種の基であり、Pheは置換されてないあるいは芳香置換されている1,4-フェニレン、Cycはトランス-1,4-シクロヘキシレンあるいは1,4-ヘキセニレン、Pyrはピリミジン-2,5-ジイルあるいはピリジン-2,5-ジイル、Dioは1,3-

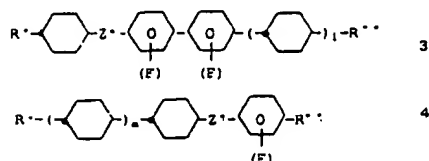
ジオキサン-2,5-ジイルおよびG*は2-(トランス-1,4-シクロヘキシル)エチル、ピリミジン-2,5-ジイル、ピリジン-2,5-ジイルあるいは1,3-ジオキサン-2,5-ジイルである。

基LおよびEの一は好ましくはCyc、PheあるいはPyrである。Eは好ましくはCyc、PheあるいはPhe-Cycである。本発明による液晶は好ましくは式1および2の化合物から選択された1種またはそれ以上の成分を含有し、そのなかでLおよびEはCyc、PheおよびPyrからなる基から選択され、しかも同時に1種またはそれ以上の成分が式1および2の化合物から選択され、この両式の中で基LおよびEの一はCyc、PheおよびPyrからなる基から選択され、他の基は-Phe-Phe-、-Phe-Cyc-、-Cyc-Cyc-、-G-Phe-および-G*-Cyc-から成る基から選択され、しかも、もし希望するならば、1種またはそれ以上の成分は式1および2の化合物から選択され、その式のなかで基LおよびEは-Phe-Cyc-、-Cyc-Cyc-、-G*-Phe-および-G*-Cyc-からなる基から選択される。

式1および2の化合物の中のR'およびR''はそれぞ

れ、お互いに独立であって、好ましくは炭素原子8個までを有するアルキル、アルケニル、アルコキシ、アルケニルオキシあるいはアルカノイルオキシである。これらの大部分の化合物では、 R^{\bullet} および R^{**} はお互いに異なっており、これらの基の一角が特にアルキル、アルコキシ、アルケニルである。

特に好ましいのが誘電的に中性な式 3 および 4 の化合物のより小さな下記のグループであり、



ただしこの式の中で

R^+ および R^{++} の意味は式 1 および 2 に示した意味と同じであり、

$Z \cdot$ は互いに独立であつて、単結合あるいは $-CH_2-$ であり、

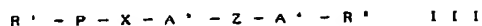
1 および m は互いに独立であつて、0 あるいは 1 であ

液晶混合物は例えばキーラル化合物のような他の添加剤およびさらに他の通常の添加剤を含有することも出来る。そのような添加剤の濃度は好ましくは7.5%より多くなく、特に5%より少ない。

式Ⅰは既知の及び新規な反応性のある液晶性の化合物を包括し、しかも本発明も式Ⅰの新規な反応性のある液晶性の化合物に関する。

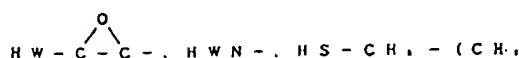
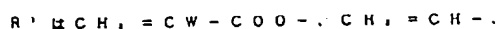
特に、今までの既知の反応性のある液晶性の化合物はしばしば高い、あるいは極めて高い融点におよび多くの利用にはなお十分には高くない液晶相の域に特徴がある。

本発明者たちは広範囲な検討中に式(1)による化合物



が好ましい特性を有し、しかも特に複屈折および融点の特異な値を持っていることを見出した。

ただしこの式においては



は 1, 4-フェニレン、2-フルオロ-1, 4-フェニレンあるは 3-フルオロ-1, 4-フェニレンを示している。

本発明によって使用される液品の中で式 1-4 の化合物の重量割合は好ましくは 0-50%、特に 0-40%である。

本発明による電気光学システムに使用される液晶混合物は好ましくは式Iの化合物を1-98%、特に5-05%含有する。液晶は好ましくは式Iの化合物を1-20%、しかしながら特に1-15%、しかも極めて特別には1-2%化合物を含有する。

当業者はネマチックあるいはネマチック形成物質の大量のプールから記載された液晶混合物用の添加剤を、
屈折率 n および／または常光線屈折率 n_o 、および／
または他の屈折率および／または粘性および／または
誘電率特性および／または液晶の他のパラメーターが
特殊な利用に最適化するという方法で選択することが
できる。

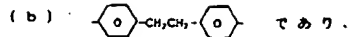
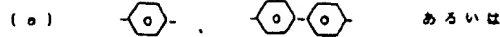
）。-COO-であり、WはH、塩基あるいは1-5
 位の炭素をもつアルキル基であり、mは1-7である

P は 12 個迄の炭素原子を有するアルキレンであり、
1 あるいはそれ以上の CH₂ 基が酸素で置換されてい
ても良く、

Xは-O-、-S-、-COO-、-OCO-あるいは単結合であり、

R' は置換していない、あるいはハロゲンで置換あるいは多置換している 1.5 個位の炭素原子を有するアルキルであり、この基のなかの 1 個あるいはそれ以上の CH₃。基が各々の場合におたがいに独立して、-O-、-S-、-CO-、-OCO-、-CO-O- あるいは -C-CO-O- で、しかも酸素原子がお互いに直接結合しないような方法で、あるいは -CN、-F、-Cl で置換されても良く、あるいは R₂ が R'-O-X に示した意味を有しており、

A⁺は置換していないあるいは1ないし4個のハロゲン原子で置換している可能性のある、4-フェニレンあるはナフタレン-2, 6-ジイル基であり、A⁻は



基 (a)、(b) の中の 1、4 フェニレン基が CN あるいはハロゲンで置換されていることも可能であり、(a) および (b) の中の 1、4-フェニレン基の 1 が 1 あるいは 2 個の CH 基が酸素で置換しても良いような 1、4-フェニレン基で置換している可能性もあり、

Z は -CO-O-、-O-CO-、-CH₂CH₂- あるいは単結合である。

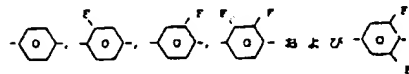
本発明による電気光学システムの反応性のある液晶性の成分が少なくとも 1 種の式 III による化合物を含有しており、その電気光学システムが特別に有利な特性を持っている。

式 III は式 IIII-III20 の 3 項を持つ反応性のある液晶性の化合物を包含する。

式 IIII-III10 の化合物中では、Phe' は 1、4-フェニレングループを示し、



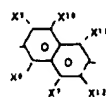
ただしこの式のなかでは X¹ - X⁴ はおたがいに独立であり、H あるいはハロゲンを示し、



が好ましい。

式 IIII11-III22 の中では、Phe' は 1、4-フェニレン基であり、置換されてない、あるいは CN あるいはハロゲンで一置換あるいは多置換されており、

式 IIII15-III20 の中では、Nap' はナフタレン-2、6-ジイル基であり、



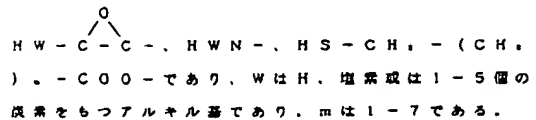
R ¹ -P-X-Phe'-Z-Phe''-Phe'''-R ²	III1
R ¹ -P-X-Phe'-Z-Pyd-Phe''-R ²	III2
R ¹ -P-X-Phe'-Z-Pyr-Phe''-R ²	III3
R ¹ -P-X-Phe'-Z-Phe''-Pycl-R ²	III4
R ¹ -P-X-Phe'-Z-Phe''-Pyr-R ²	III5
R ¹ -P-X-Phe'-Z-Phe''-CH ₂ CH ₂ -Phe'''-R ²	III6
R ¹ -P-X-Phe'-Z-Pyd-CH ₂ CH ₂ -Phe'''-R ²	III7
R ¹ -P-X-Phe'-Z-Pyr-CH ₂ CH ₂ -Phe'''-R ²	III8
R ¹ -P-X-Phe'-Z-Phe''-CH ₂ CH ₂ -Pyd-R ²	III9
R ¹ -P-X-Phe'-Z-Phe''-CH ₂ CH ₂ -Pyr-R ²	III10

R ¹ -P-X-Nap'-Z-Phe''-Phe'''-R ²	III11
R ¹ -P-X-Nap'-Z-Pyd-Phe''-R ²	III12
R ¹ -P-X-Nap'-Z-Pyr-Phe''-R ²	III13
R ¹ -P-X-Nap'-Z-Phe''-Pyd-R ²	III14
R ¹ -P-X-Nap'-Z-Phe''-Pyr-R ²	III15
R ¹ -P-X-Nap'-Z-Phe''-CH ₂ CH ₂ -Phe'''-R ²	III16
R ¹ -P-X-Nap'-Z-Pyd-CH ₂ CH ₂ -Phe'''-R ²	III17
R ¹ -P-X-Nap'-Z-Pyr-CH ₂ CH ₂ -Phe'''-R ²	III18
R ¹ -P-X-Nap'-Z-Phe''-CH ₂ CH ₂ -Pyd-R ²	III19
R ¹ -P-X-Nap'-Z-Phe''-CH ₂ CH ₂ -Pyr-R ²	III20

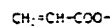
置換されてない、あるいは X¹ - X⁴ のうちの 4 個までがお互いに独立してハロゲンであり、その他が水素を示している。

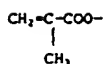
式 IIII-III20 の化合物が好ましい。特に好ましいのは式 IIII-III13、III16-III10、III13-III15、III18-III20、III21 および III22 であり、特に化合物 IIII、III18、III15 および III20 が好ましい。

式 IIII-III20 の化合物のなかで、R¹ は CH₃、-CW-COO-、CH₃、-CH-、

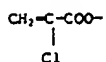


好ましくは R¹ はビニル基、アクリレート基、アミノ基、あるいはメルカプト基であり、特に好ましいのは R¹ の以下の意味である。





RI-2



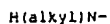
RI-3



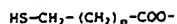
RI-4



RI-5



RI-6



RI-7

ここでアルキルとはC、-C、-アルキルであり、nは1-5である。

式I I I I - I I I 20の化合物のなかで、挿入基タイプの基Pは24個までの炭素原子を有するアルキレンであり、1個あるいはそれ以上の非隣接のCH₂基が酸基で置換されていることもありうる。

Pがアルキレンの場合には、Pは直鎖、あるいは枝別れしていてもよい。特に好ましいPはエチレン、プロピレン、ブチレン、1-メチルプロピレン、2-メチルプロピレン、ペンチレン、1-メチルブチレン、

オクサーヘブチレン、1,6-ジオクサーヘブチレン、1,3,5-トリオクサーヘブチレン、1-オクサーオクチレン、2-オクサーオクチレン、3-オクサーオクチレン、4-オクサーオクチレン、1,3-ジオクサーオクチレン、1,4-ジオクサーノニレン、1,4-ジオクサーデシレン、1,4-ジオクサーウンデシレン、1,3,5-トリオクサーデシレンである。

Xは-O-、-S-、-C(=O)-、-O(=C)-、あるいは単結合であり、および特に-O-、-C(=O)-、-O(=C)-あるいは単結合である。Xが-O-、-S-、-O(=C)-である場合には、Qの隣接するCH₂基は炭素原子で置換されていない。

Zは-C(=O)-、-O(=C)-、-CH₂、CH₂-、あるいは単結合である。式I I I I - I I I 7およびI I I 5 - I I I 19の化合物にあっては、Zは好ましくは-C(=O)-、-O(=C)-、-CH₂、CH₂-、あるいは単結合であり、しかも特に-C(=O)-、-O(=C)-、あるいは単結合である。式I I I 8 - I I I 14およびI I I 20 - I I I 24の化合物では、Zは好ましくは-CH₂、CH₂-、あるいは単結合である。

2-メチルブチレン、ヘキシレン、2-エチルブチレン、1,3-ジメチルブチレン、ヘブチレン、1-メチルヘキシレン、2-メチルヘキシレン、3-メチルヘキシレン、4-メチルヘキシレン、5-メチルヘキシレン、6-メチルヘキシレン、オクチレン、3-エチルヘキシレン、ノニレン、1-メチルオクチレン、2-メチルオクチレン、7-メチルオクチレン、デシレン、ウンデシレン、ドデシレン、2-メチルウンデシレン、2,7,5-トリメチルノニレンあるいは3-プロピルノニレンである。

Pがモノ-あるいはポリオキサアルキレンである場合には、Pは直鎖、あるいは枝別れしていてもよい。特に、Pは1-オクサーエチレン、1-オクサープロピレン、2-オクサープロピレン、1-オクサーブチレン、2-オクサーブチレン、1,3-ジオクサーブチレン、1-オクサーペンチレン、2-オクサーペンチレン、3-オキシペンチレン、2-オクサー3-メチルブチレン、1-オクサーヘキシレン、2-オクサーヘキシレン、3-オクサーヘキシレン、1,3-ジオクサーヘキシレン、1,4-ジオクサーヘキシレン、1,5-ジオクサーヘキシレン、1-オキシヘブチレン、2-オクサーヘブチレン、1,3-ジオクサーヘブチレン、1,4-ジオクサーヘブチレン、1,5-ジ

R²は置換されていないあるいはハロゲンで置換あるいは多置換されている15個までの炭素原子を有するアルキル基である可能性があり、これらの基の中の1個あるいはそれ以上のCH₂基がおたがいに独立してそれぞれの場合に-O-、-S-、-C(=O)-、-O(=C)-、-C(=O)-あるいは-O(=C)-で炭素原子がおたがいに直接結合していないという方法で置換していてもよい。

R¹がアルキル基あるいはアルコキシ基であるならば、それは直鎖あるいは枝別れしていてもよい。好ましくは直鎖であり、2,3,4,5,6,7あるいは8個の炭素原子を持ち、従って、好ましくはエチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘブチル、オクチル、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ、ヘキソキシ、ヘプトキシあるいはオクトキシであり、さらにメチル、ノニル、デシル、ウンデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、メトキシ、ノノキシ、デコキシ、ウンデコキシ、ドデコキシ、トリデコキシあるいはテトラデコキシである。

R¹がオクサアルキルであるならば、好ましくは直鎖状の2-オクサプロピル(=メトキシメチル)、2-オクサブチル(=エトキシメチル)あるいは3-オク

サブテル (= 2-メトキシエチル)、2-、3-あるいは4-オクサベンチル、2-、3-、4-あるいは5-オクサヘキシル、2-、3-、4-、5-あるいは6-オクサヘブチル、2-、3-、4-、5-、6-あるいは7-オクサオクタール、2-、3-、4-、5-、6-、7-あるいは8-オクサノニル、2-、3-、4-、5-、6-、7-、8-あるいは9-オクサデシルである。

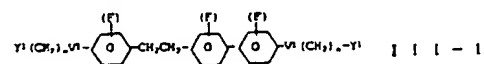
好ましい枝別れた基 R^1 はイソプロピル、2-ブチル (= 1-メチルプロピル)、イソブチル (= 2-メチルプロピル)、2-メチルブチル、イソペンチル (= 3-メチルブチル)、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、2-エチルヘキシル、2-プロピルペンチル、2-オクタール、イソプロポキシ、2-メチルプロポキシ、2-メチルブトキシ、3-メチルブトキシ、2-メチルペントキシ、3-メチルペントキシ、2-エチルヘキソキシ、1-メチルヘキソキシ、2-オクタールオキシ、2-オクサ-3-メチルブチル、3-オクサ-4-メチルペンチル、4-メチルヘキシル、2-ノニル、2-デシル、2-ドデシル、6-メチルオクタール、6-メチルオクタノイルオキシ、5-メチルヘブチルオキシカルボニル、2-メチルブチルオキシ、3-メチルバレルルオキシ、4-メチルヘ

キサノイルオキシ、2-クロロプロピオニルオキシ、2-クロコ-3-メチルブチルオキシ、2-クロコ-4-メチルバレルルオキシ、2-クロコ-3-メチルバレルルオキシ、2-メチル-3-オキシペンチル、2-メチル-3-オクサヘキシルである。

R^1 は極性の末端基であることも出来、また特に-C、-N、-C、-Fであることも可能である。 R^1 はまた-(L)-C、H、F、...であることも出来て、ただしここでLは単結合、-O-あるいは-S-でありdは1あるいは2であり、eは0、1、2、3、4あるいは5である。

R^1 は上記の R^1-Q-X で示した意味の一を有することもある。 R^1 が一の場合によっては置換されていることもあるが-アルキル基である場合には、 R^1 は好ましくはビニル基あるいはアクリレート基であり、他方 R^1 が R^1-Q-X の場合には、上で R^1 に示した全ての意味が好ましい。

特に好ましいのは式 I I I による以下の反応性のある液晶性の化合物の小さい基である。



ただしこの式においては

Y^1 は互いに独立であり、 CH_3 、 $=CH$ 、 $COO-$ 、 CH_2 、 $=CH-$ あるいは $HS-CH_2$ 、 $-(CH_2)_n$ 、 $COO-$ であり、

V^1 は互いに独立であり、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OOC-$ 、 $-S-$ あるいは単結合であり、

W^1 は互いに独立であり、水素、炭素あるいは CH_3 であり、

n は互いに独立であり、2-12であり、

m は互いに独立であり、1-7であり、さらに



は互いに独立であり、1、4-フェニレン、2-フルオロ-1、4-フェニレン、3-フルオロ-1、4-フェニレン、

2、6-フルオロ-1、4-フェニレン、2、3、6-トリフルオロ-1、4-フェニレンである。

式 I I I - I による化合物はラテラルには置換されて



なくてもよく、(全ての 基は1、4-フェニレンを意味する)あるいは1、2あるいは3個の1、4-フェニレン基が互いに独立に1、2あるいは3個の炭素原子で置換されていても良い。ラテラルに非置換した化合物が好ましい。

特に好ましいのは式 I I I - I による化合物であって、ただしこの式の中では

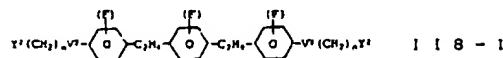
Y^1 は CH_3 、 $=CHCOO-$ であり、

V^1 は炭素原子であり、



は互いに独立であり、1、4-フェニレンあるいは2-フルオロ-1、4-フェニレン、あるいは3-フルオロ-1、4-フェニレンである。式 I I I - I によるこの小さな液晶クラスの化合物は複屈折の有利な値および低い融点に特徴を有している。

特に好ましいのは式 I I I 8 による以下の化合物の小さな基である。



ただしこの式においては

Y^1 は互いに独立であり、 CH_3 、 $=CHCOO-$ 、 CH_2 、 $=CH-$ あるいは $HS-CH_2$ 、 $-(CH_2)_n$ 、 $COO-$ であり、

V^1 は互いに独立であり、 $-O-$ あるいは単結合であり、

n は互いに独立であり、2-12であり、さらに



は I I I I - I に示した意味を有する。

この式による化合物はラテラルには置換されてなくともよく、

(全ての 基は 1, 4-フェニレンを意味する) あるいは 1, 2 あるいは 3 個の 1, 4-フェニレン基が互いに独立に 1, 2 あるいは 3 個の芳香原子で置換されていても良い。ラテラルに芳香化した化合物が好ましい。

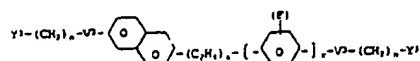
特に好ましいのは式 I I I B - I による化合物であって、ただし

Y^1 は $CH_2 = CHCOO-$ であり、

V^1 は $-O-$ である。

式 I I I B - I による化合物は特に有利な融点を示している。

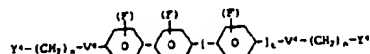
特に好ましいのは以下の式によるその他の化合物である。



ただしこの式においては

Y^1 は互いに独立であり、 $CH_2 = CW^1COO-$ 、

特に好ましいのは以下の式による反応性のある液晶性の化合物の以下の小さい群である。



ただしこの式においては

Y^1 は互いに独立であり、 $CH_2 = CW^1COO-$ 、

$CH_2 = CH-$ あるいは $HSCCH_2 (CH_2)_nCOO-$ であり、

V^1 は互いに独立であり、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-S-$ あるいは単結合であり、

W^1 は互いに独立であり、水素、 CH_3 あるいは塩素であり、

m は互いに独立であり、1-7 であり、

n は互いに独立であり、1-12 であり、

t は 0, 1 あるいは 2 でありさらに



は I I I I - I に示した意味を有する。このタイプの化合物を式 I I I I が部分的に

カバーしている。

この式による化合物はラテラルには置換されてなくともよく、

(全ての 基は 1, 4-フェニレンを意味する) あるいは 1, 2 あるいは 3 個の 1, 4-フェ

$CH_2 = CH-$ あるいは $HSCCH_2 (CH_2)_nCOO-$ であり、

V^1 は互いに独立であり、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-S-$ あるいは単結合であり、

a は 0 あるいは 1 であり、

n は互いに独立であり、2-12 であり、さらに

r は 1 あるいは 2 であり、

m は互いに独立であり、1-7 であり



は I I I I - I に示した意味を有する。

このタイプの化合物を式 I I I I I ($r=2$) が部分的にカバーしている。特に好ましいのはこのタイプの化合物であり、

ただしこの式においては

Y^1 は $CH_2 = CW^1COO-$ であり、

n は互いに独立であって、3-11 であり、特に 4, 5, 6, 7 あるいは 8 であり、

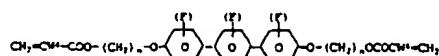
V^1 は $-O-$ あるいは単結合であり、

r は 1 である。

この特異的な従属基の化合物は融点および複屈折の有利な値に特徴を有している。

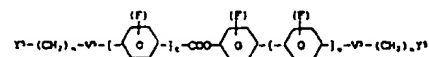
ニレン基が互いに独立に 1, 2 あるいは 3 個の芳香原子で置換されていても良い。ラテラルに芳香化した化合物が好ましい。

特に好ましいのは以下の化合物のやや小さい群である。



この特異的な従属基の化合物は融点および複屈折の有利な値に特徴を有している。

特に好ましいのは以下の式による反応性のある液晶性の化合物の以下の小さい群である。



ただしこの式においては

Y^1 は互いに独立であり、 $CH_2 = CW^1COO-$ 、

$CH_2 = CH-$ あるいは $HSCCH_2 (CH_2)_nCOO-$ であり、

V^1 は互いに独立であり、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-S-$ あるいは単結合であり、

W^1 は互いに独立であり、水素、 CH_3 あるいは塩素

(F)

はモノ弗化およびジ弗化1,3-フェニレンの全ての異性体から成る。

式1による反応性のある液晶性の化合物および特に式1.1.1による特に好ましい化合物および好ましい従属クラスによる好ましい化合物はそれ自身公知の方法で、しかも例えばハウベンヴァイル (Houben-Weyl) 著、有機化学の方法、ティーム (Thieme) - 出版社 シュツットガルト (Stuttgart) の極な権威的な著作に記載されている方法によって合成することができる。一部の特異な方法は実施例から得ることができる。

これ以降およびこれ以前では、記載したすべての百分率表示は重量%である。温度はすべてセッショ温度である。

以下の実施例は発明を説明するためであって、これを制限するものではない。

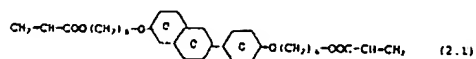
実施例 1

ダイアグラム 1 に示した 1 連の反応工程を経て、反応性のある液晶性の化合物 (1) を合成した。



2) が得られた。

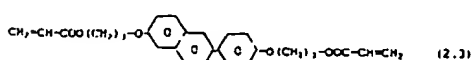
ダイアグラム 2 b に示した 1 連の反応工程を経て、以下の化合物を合成した。



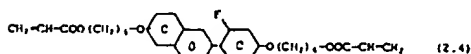
K 80.1 S (66.3) S. 111.9 I



K 60.5 I



K 80.8 S. 113.8 I



K 65 (S. 61.1 N 63) I

実施例 3

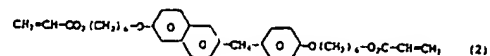
ダイアグラム 3 に示した 1 連の反応工程を経て、反応性のある液晶性の化合物 (3) を合成した。

P D (P h) はテトラキストリフェニルフォスフィンパラジウムを示し、Δ は加熱を意味する。

ダイアグラム 1 の工程 6 では、工程 5 で得たフェニルエーテル 1 モルおよびアクリロイルクロライド 1.1 モルをジクロロメタン 1 l に溶解する。トリエチルアミン 1.1 モルを添加し、その混合物を 3 時間室温で攪拌する。水による加工処理作業およびカラムクロマトグラフィーの結果 (1) が得られた。

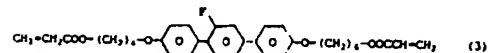
実施例 2

ダイアグラム 2 に示した 1 連の反応工程を経て、反応性のある液晶性の化合物 (2) を合成した。



T E A はトリエチルアミン、D C M はジクロロメタン、r t は室温を意味する。

ダイアグラム 2 の工程 4 では、工程 3 で得たアルコール 1 モルとアクリロイルクロライド 2.1 モルをジクロロメタン 2 l に溶解した混合物にトリエチルアミン 2.2 モルを滴下添加した。2.4 時間後に反応混合物を水で洗浄し、カラムクロマトグラフィーの結果 (



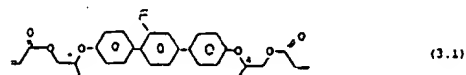
この物質は以下のような相シーケンスを持っていた。

K 70 S. 140 I

D M E はジメトキシエタンを示す。

ダイアグラム 3 の工程 5 では、ダイアグラム 3 の工程 4 で得たヒドロキシアフェニル 1 モルとアクリロイルクロライド 2.1 モルをジクロロメタン 2 l に溶解した溶液にトリエチルアミン 2.2 モルを滴下添加した。室温で 4 時間攪拌した。水による加工処理作業およびカラムクロマトグラフィーの結果 (3) が得られた。

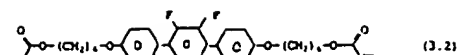
以下の化合物が同様にして得られた。



(3.1) は以下の相シーケンスを持っていた。

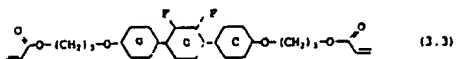
K 82.3 I

・を付けた炭素原子は不斉炭素原子であり、(R) (-) である。

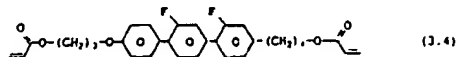


(3.2) は以下の相シーケンスを持っていた。

K 76.9 S 122.7 I

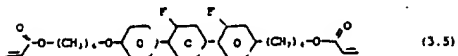


(3.3) の融点 K 93 S



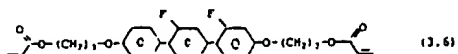
(3.4) は以下の相シーケンスを持っていた。

K 82 N 81.9 I



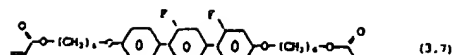
(3.5) は以下の相シーケンスを持っていた。

K 36.2 S S 54.6 N 79.6 I



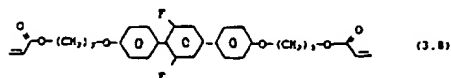
(3.6) は以下の相シーケンスを持っていた。

K 94 N 106 I



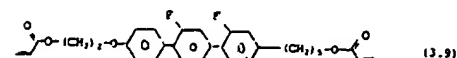
(3.7) は以下の相シーケンスを持っていた。

K 75.3 S 96.9 N 104.9 I



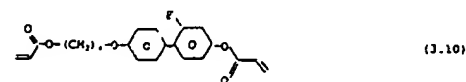
(3.8) は以下の相シーケンスを持っていた。

K 99.3 N 102.6 I



(3.9) は以下の相シーケンスを持っていた。

K 67 I

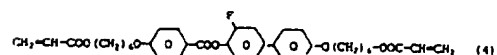


(3.10) は以下の相シーケンスを持っていた。

K 45.6 I

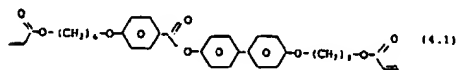
実施例 4

ダイアグラム 4 に示した 1 連の反応工程を経て、反応性のある液晶性の化合物 (4) を合成した。



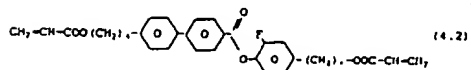
ダイアグラム 4 の工程 4 では、ダイアグラム 4 の工程 3 で得たエステルとアクリロイルクロライド 2.1 モルをクロロホルム 2 l に溶解した溶液にトリエチルアミン 2.2 モルを滴下添加した。室温で 4 時間攪拌した。水による加工処理作業およびカラムクロマトグラフィーの結果 (4) が得られた。

以下の化合物が同様に得られた。



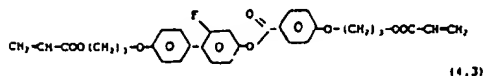
(4.1) は以下の相シーケンスを持っていた。

K 87 S. 145 N 170 I



(4.2) は以下の相シーケンスを持っていた。

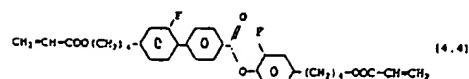
K 44.4 S. 70.2 N 104.5 I



(4.3)

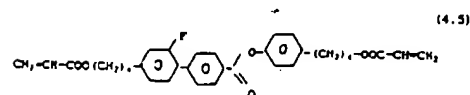
(4.3) は以下の相シーケンスを持っていた。

K 68 N 133 I



(4.4) は以下の相シーケンスを持っていた。

K 45.7 N 75.4 I

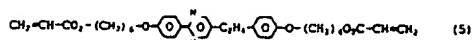


(4.5) は以下の相シーケンスを持っていた。

K 49.9 N 89.7 I

実施例 5

ダイアグラム 5 に示した 1 連の反応工程を経て、反応性のある液晶性の化合物 (5) を合成した。



工程 4 ではダイアグラム 5 の工程 3 で得た置換したビ

リミジン 1 モルとアクリロイルクロライド 2. 1 モルをジクロールメタン 2 l に溶解した溶液にトリエチルアミン 2. 2 モルを滴下添加した。室温で 4 時間攪拌した。水による加工処理作業およびカラムクロマトグラフィーの結果 (5) が得られた。

実施例 6

ダイアグラム 6 に示した 1 連の反応工程を経て、反応性のある液晶性の化合物 (6) を合成した。



B u l l はブチルリチウムであり、B (O M e) はトリメチルボレートである。

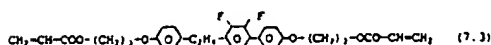
工程 4 ではダイアグラム 6 の工程 3 で得られた置換したピリミジン 1 モルとアクリロイルクロライド 2. 1 モルをジクロールメタン 2 l に溶解した溶液にトリエチルアミン 2. 2 モルを滴下添加し、室温で 4 時間攪拌した。水による加工処理作業およびカラムクロマトグラフィーの結果 (6) が得られた。

実施例 7

ダイアグラム 7 に示した 1 連の反応工程を経て、反応

(7. 2) は以下の相シーケンスを持っていた。

K 53 S 79. 4 I

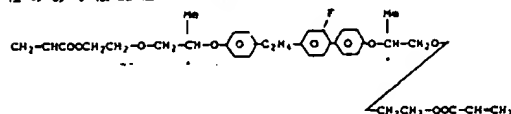


(7. 3) は以下の相シーケンスを持っていた。

K 55 S 57 N 62 I

実施例 8

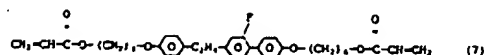
ダイアグラム 8 に示した 1 連の反応工程を経て、反応性のある液晶性の化合物 (8) を合成した。



T H F はテトラヒドロフランであり、B r - C H₃ - C H₃ - T H P は 2-ブロモ-1-(テトラヒドロピラニル)-エタノールであり、A. ホップマン (H o p p m a n n) 著、テトラヘドロン (T e t r a h e d r o n) 3. 4 (1978) 1723 に記載されている方法によって合成した。

工程 5 ではダイアグラム 8 の工程 4 で得られたジオー

性のある液晶性の化合物 (7) を合成し、この物は以下の相シーケンスを持っていた。



K 39 S 58 S' 85 I (スメクティック相の対称は未決定である。)

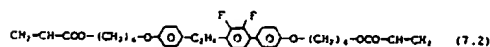
工程 4 ではダイアグラム 4 の工程 3 で得られたエチレン結合の化合物 1 モルとアクリロイルクロライド 2. 1 モルをジクロールメタン 2 l に溶解した溶液にトリエチルアミン 2. 2 モルを滴下添加した。室温で 4 時間攪拌した。水による加工処理作業およびカラムクロマトグラフィーの結果 (7) が得られた。

以下の化合物が同様に得られた。



(7. 1) は以下の相シーケンスを持っていた。

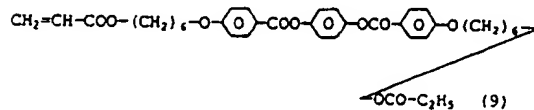
K 58 S 80 S' 107 I (スメクティック相の対称は未決定である。)



ル 1 モルとアクリロイルクロライド 2. 1 モルをジクロールメタン 2 l に溶解した溶液にトリエチルアミン 2. 2 モルを滴下添加した。室温で 4 時間攪拌した。水による加工処理作業およびカラムクロマトグラフィーの結果 (8) が得られた。

実施例 9

ダイアグラム 9 に示した 1 連の反応工程を経て、反応性のある液晶性の化合物 (9) を合成した。



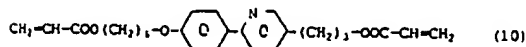
E c. N は (C H₃, C H₃), N である。

化合物 (9) は以下の相シーケンスを持っていた。

K 112 N 150 I

実施例 10

ダイアグラム 10 に示した 1 連の反応工程を経て、反応性のある液晶性の化合物 (10) を合成した。



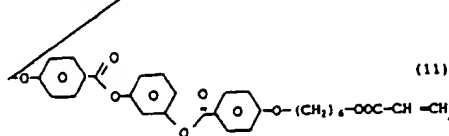
ダイアグラム1

化合物(10)は以下の相シーケンスを持っていた。

K 58 (S 39) 1

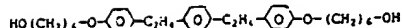
実施例11

ダイアグラム11に示した1連の反応工程を経て、反応性のある液晶性の化合物(11)を合成した。



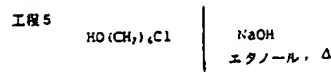
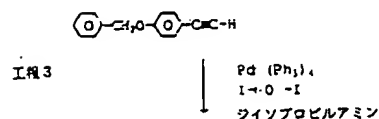
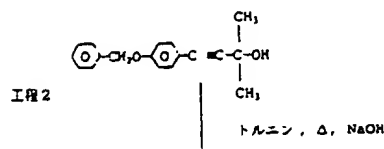
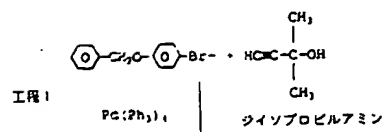
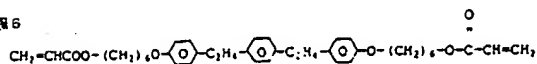
化合物(11)は以下の相シーケンスを持っていた。

K 48.7 1

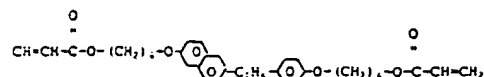
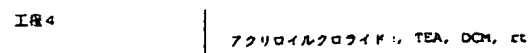
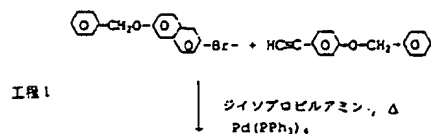


アクリロイルクロライド
トリエチルアミン

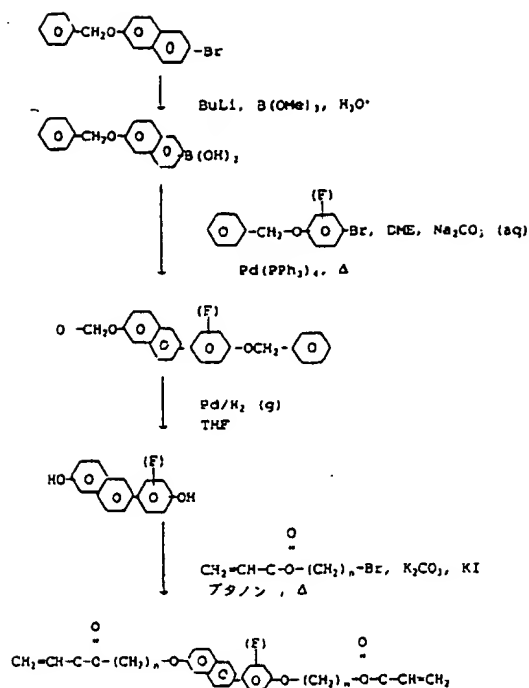
工程6



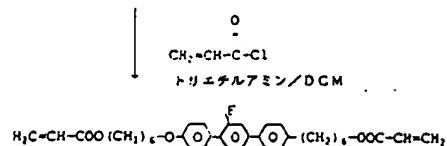
ダイアグラム2



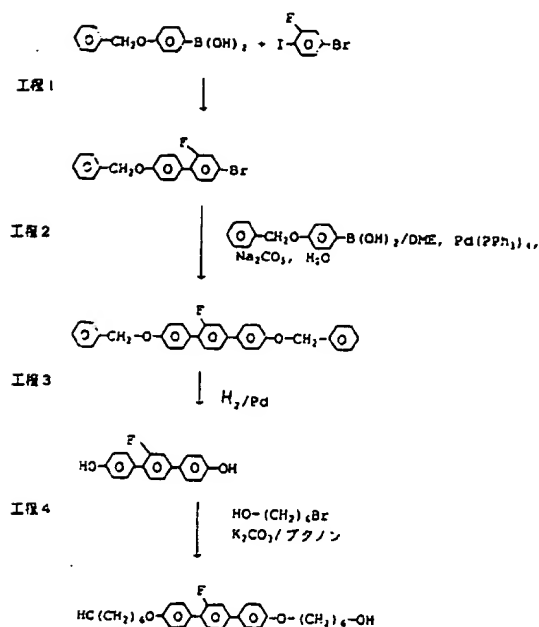
アイソプレナム2a



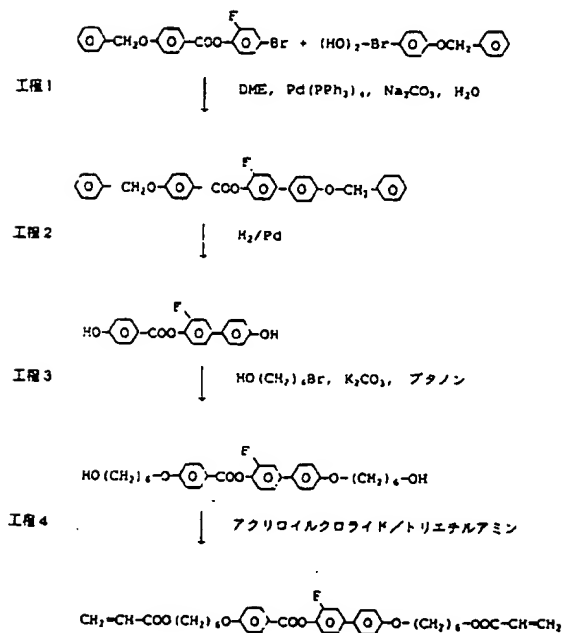
工程5



アイソプレナム3



アイソプレナム4



2177246

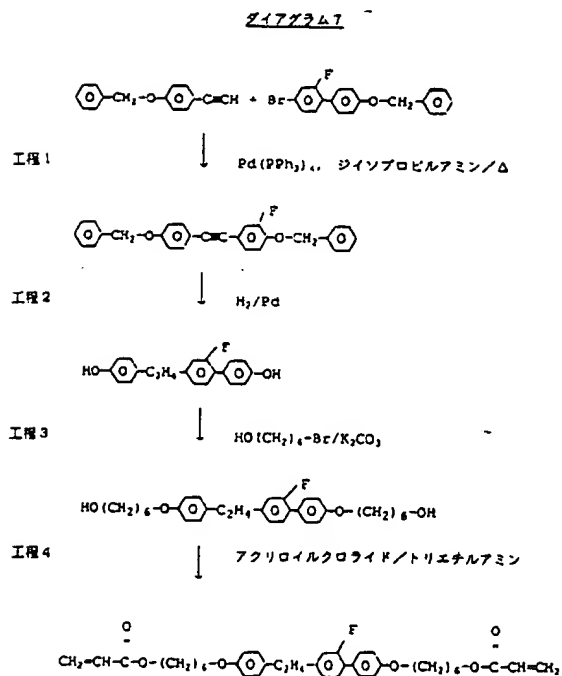
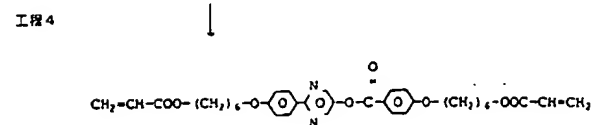
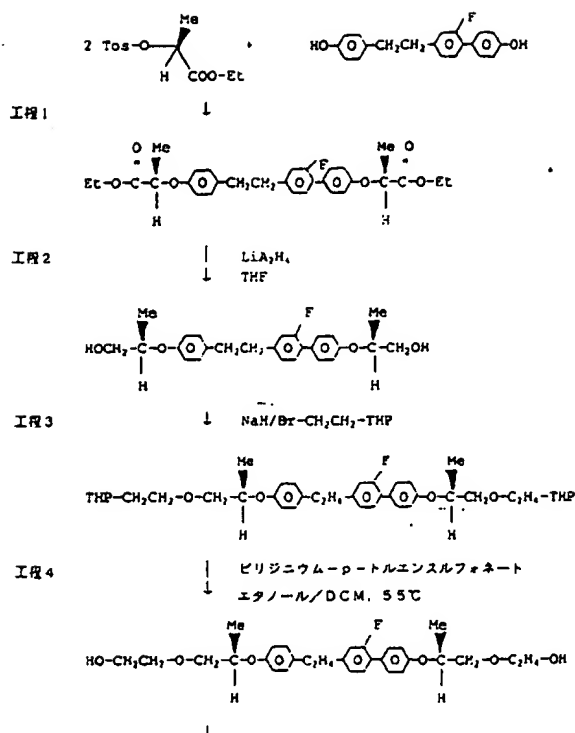


図1777A8



工程5

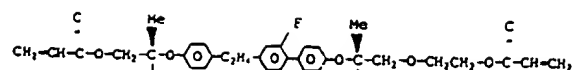


図1777A9

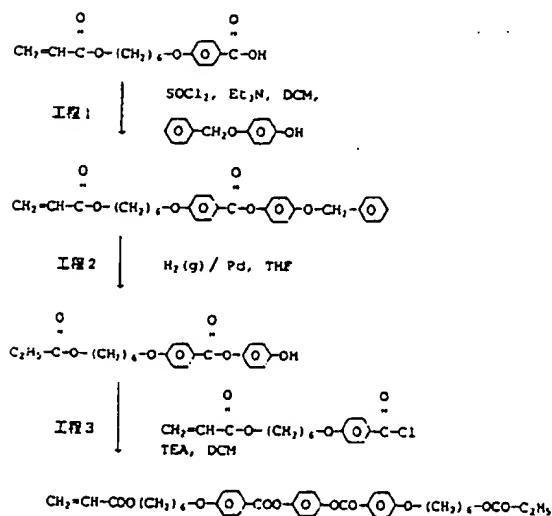
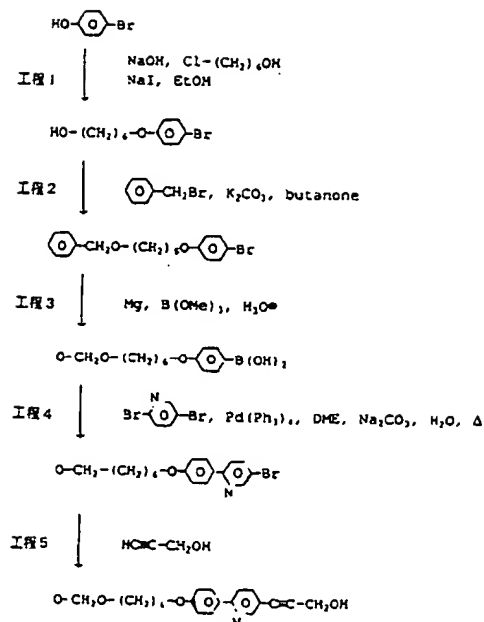
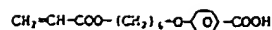
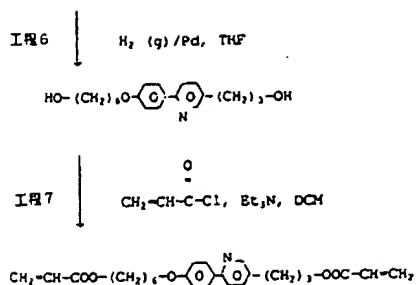


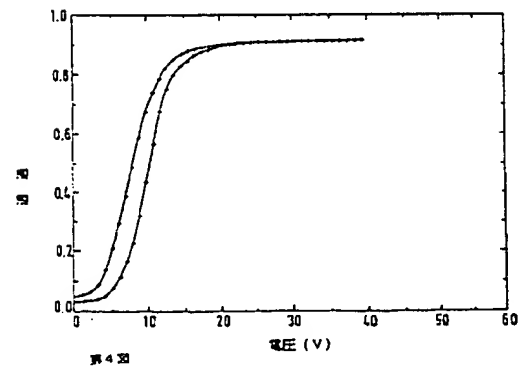
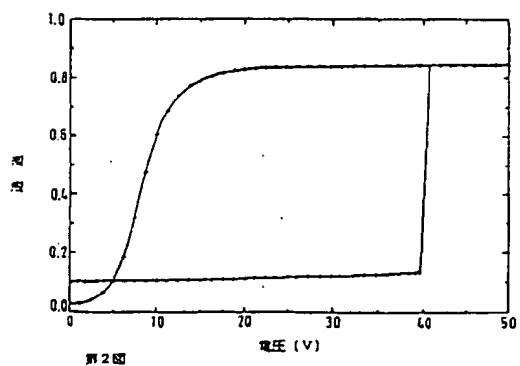
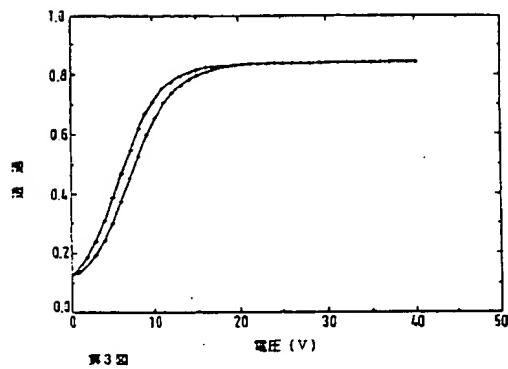
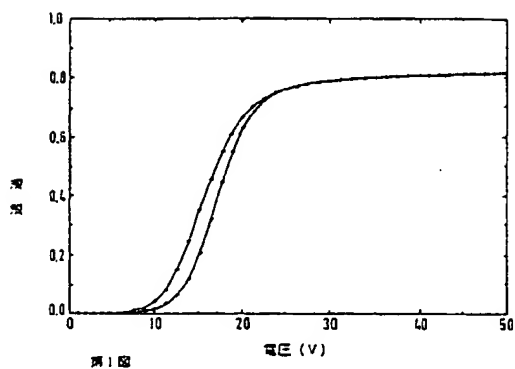
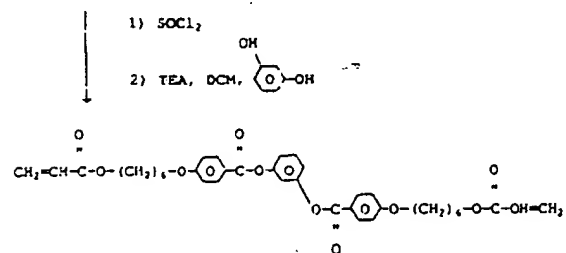
図1777A10



ダイアグラム 11

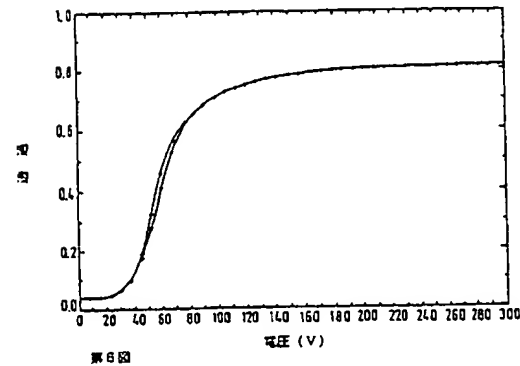
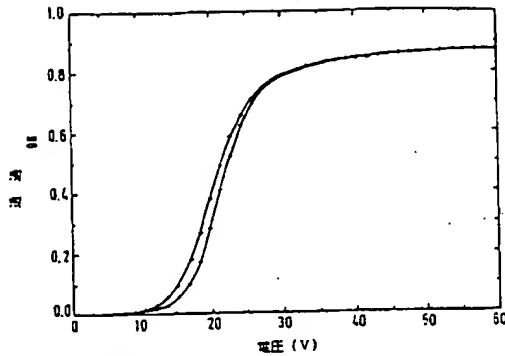


(D. J. ブリオア (Broer), J. ボーベン (Boven), G. N. モル (Moll), G. チャラ (Challa), マクロモレキュラーレヒエミー (Makromol. Chem.) (1982) 183 2311 に記載されている方法によって合成した。)



國 際 通 王 報 告

PCT/JP 91/00989



1. CLASSIFICATION BY SOURCE OFFICE (If original document system used, indicate code) According to International Patent Classification (IPC) or any other Classification Code (Indicate code)				INTERNATIONAL PATENT CLASSIFICATION	
[Incl. 5] 5. CODE 19/54: CODE 19/20:		G02F 1/1333; CODE 19/14:		CODE 19/38; CODE 19/12; CODE 19/32	
B. PUBLISHER INFORMATION					
Information concerning publisher					
Classification System		Classification System			
Int. Cl. 5		CODE :		G02F	
<p>Reproduction facilities other than International Documentation - Is there any such document on loan in the Patent Office?</p>					
IS DOCUMENT CLASSIFIED IN IS RELEASE?					
Category*	Character of document, e.g. with drawings, three-dimensional, of the technical nature				Reference to Class 19/54
E, F	EP, A, 0 484 972 (CANON K.K.) 13 May 1992 see page 4, line 5 - line 9 see page 5, line 23 - page 10, line 48 see page 19 - page 24 see page 25, line 30 - page 31, line 44 see page 33, line 52 - page 34, line 25				1-3, 6-8
T	WO, A, 9 105 029 (HERCEX) 18 April 1991 see page 1, line 1 - page 2, line 21 see example 1 see claims 1, 7-14				1, 6-7
P, Y	DE, A, 4 104 182 (HERCEX) 30 July 1992 see page 3, line 22 - page 4, line 23 see page 15, line 40 - page 16, line 23				1, 4-7
-/-					
<p>* Explain character of class designation</p> <p>"A" invention relating to the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" invention relating to the state of the art which is considered to be of particular relevance</p> <p>"F" invention relating to the state of the art which is considered to be of particular relevance</p> <p>"T" invention relating to the state of the art which is considered to be of particular relevance</p> <p>"P" invention relating to the state of the art which is considered to be of particular relevance</p> <p>"Y" invention relating to the state of the art which is considered to be of particular relevance</p>					
<p>* Indicate whether published after the international filing date of priority, first and second, and whether the publication is said to represent the progress or history of the invention</p> <p>* Indicate whether published after the international filing date of priority, first and second, and whether the publication is said to represent the progress or history of the invention</p> <p>* Indicate whether published after the international filing date of priority, first and second, and whether the publication is said to represent the progress or history of the invention</p> <p>* Indicate whether published after the international filing date of priority, first and second, and whether the publication is said to represent the progress or history of the invention</p> <p>* Indicate whether published after the international filing date of priority, first and second, and whether the publication is said to represent the progress or history of the invention</p>					
<p>IF, CERTIFICATION</p> <p>Date of the International Publication of the International Bureau</p> <p>30 JUNE 1993</p> <p>Place of Holding of the International Patent Exam</p> <p>65.01.33</p> <p>International Publishing Agency</p> <p>European Patent Office</p> <p>BOULDER 4, F. J.</p>					

RE EXAMINATIONS CONSIDERED TO BE RELEVANT		(FROM ISSUED FROM THE SECOND SHEET)	International Application No.	PCT/EP 91/00989
Category 1	Category 2	Category 3	Category 4	Category 5
P.Y	EP.A.0 506 176 (N.V. PHILIPS GLDELAMPHAMBI)			1-3,5-7
P.I	10 September 1992 see column 1, line 37 - column 2, line 19 see column 2, line 52 - column 3, line 28 see figures 1,2; examples 1-4			8
Y.P	EP.A.0 468 116 (SEIKO EPSON) 3 June 1992 see page 3, line 41 - page 5, line 2			1-3,6,7
Y	LIQUID CRYSTALS vol. 10, no. 4, December 1991, LONDON pages 835 - 847 R.A. H. HANLEY 'DIELECTRIC RELAXATION OF LIQUID CRYSTAL MOLECULES IN ANISOTROPIC CONFINEMENTS' see page 835 - page 846 see page 841 - page 847			1,2,5
Z	-----			0

Patient identifier used to identify report	Publication date	Patient Family identifier	Publication date	
EP-A-0484972	13-05-92	JP-A-	S005905	14-01-93
WO-A-9105029	18-04-91	DE-A-	3916307	02-05-91
		DE-A-	4000471	11-07-91
		DE-A-	4000723	18-07-91
		DE-A-	4001023	18-07-91
		DE-A-	4001539	25-07-91
		DE-A-	4001540	25-07-91
		DE-A-	4001541	25-07-91
		DE-A-	4001683	25-07-91
		DE-A-	4001893	25-07-91
		DE-A-	4002146	01-08-91
		DE-A-	4005236	22-08-91
		CA-A-	2042603	03-04-91
		EP-A-	0452460	23-10-91
		JP-T-	4562781	21-08-92
		OE-A-	4034590	02-08-91
		OE-A-	4038767	13-06-91
		OE-A-	4100237	11-07-91
		CH-A-	1051926	05-06-91
		GB-A-	2236759	17-06-91
OE-A-4104183	30-07-92	JP-A-	4337385	25-11-92
EP-A-0506176	30-09-92	JP-A-	5072616	18-05-93
		US-A-	5204763	20-04-93
EP-A-0488116	03-08-92	JP-A-	5119302	18-05-93

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ³	識別記号	序内整理番号	F:
C 0 9 K 19/34		9279-4H	
G 0 2 F 1/13	S 0 0		

(72)発明者 バーリー, オーウェイン リア
イギリス国 ビーエイチ15 2エルエヌ
ドーセット プール ホールトン ロード
45

(72)発明者 グリーンフィールド, サイモン
イギリス国 ビーエイチ17 7ワイエー
プール クリークムア ブラックバード
クロース 2

(72)発明者 ティリン, マーティン デヴィッド
イギリス国 ビーエイチ4 9エーセット
ドーセット ボーンマス ウェストポー
ン エルドン プレイス 7 フラット
1

(72)発明者 グールディング, マーク ジョン
イギリス国 ビーエイチ14 8ティービー
プール ロウアー パークストーン ダ
ラント ロード 20 フラット 3

(72)発明者 ノーラン, バトリック
イギリス国 ビーエイチ15 1ユーエフ
プール ベイター パーク コルボーン
クロース 16